

# Vergleichende Studie über die Partialoxidation von Methacrolein und Acrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

## Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Nadine Menning**

aus Heppenheim

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferenten: Prof. Dr. B. Albert

Prof. Dr. M. Martin

Tag der Einreichung: 23. September 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2016

Darmstadt 2017

D 17





---

Für Roland

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2011 bis September 2016 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel angefertigt.

---



---

## Danksagung

---

Meinen herzlichen Dank möchte ich aussprechen gegenüber:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die interessante Themenstellung, seine fachliche Unterstützung, das große Vertrauen, das er seinen Doktoranden entgegenbringt sowie die Möglichkeit Teile dieser Arbeit auf Konferenzen vorstellen zu dürfen.

Frau Prof. Dr. Albert für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. Alfons Drochner für die Durchsicht dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen und fachlichen Ratschläge (unabhängig von Uhrzeit und Wochentag).

Der BASF SE für die Kooperation und finanzielle Unterstützung.

Meinen Bürokollegen aus Raum 313 - Timo Dörr, Christian Pfeifer und Melanie Schumann - für die vielen schönen Stunden, entspannte Atmosphäre und notwendige Ablenkung. Mit Euch gab es immer etwas zu lachen. Gleiches gilt für Miriam Liebeck, Nadine Dürr, Björn Kommoß, Maurice Heid, Elisabeth Hocke, Henning Curtze und Fabian Bär, denen ich für zahlreiche schöne Erinnerungen aus einer Zeit danke, in der Arbeitskollegen auch Freunde sind.

Meinen Vertiefungsstudenten Maurice Heid, Lucien Beißwenger und Benjamin Kühne, die viele kleine Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben.

Allen Kollegen des Arbeitskreises, für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie für ihre kompetente und schnelle Arbeit.

Meiner Kommilitonin Ružica Lovrić für ihre ehrliche und tiefgründige Freundschaft, die mich durch Studium und Doktorarbeit begleitet hat. Danke, dass Du meinen Horizont immer wieder erweiterst.

Udo und Jana Menning, Bettina Schreiner und meiner Schwester Sabrina Menning, die mir immer zur Seite stehen und Rückhalt bieten.

Roland Hord für seine Liebe, Zuneigung und bedingungslose Unterstützung, auf die ich immer vertrauen kann. Du hast mir die notwendige Kraft gegeben.

---



---

# Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

## Veröffentlichungen

N. Menning, A. Drochner, H. Vogel, *Partial oxidations of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides - a comparative study*, Catal. Sci. Technol. **2016**, *submitted*.

N. Menning, A. Drochner, H. Vogel, *Aldehyde exchange and co-feed experiments with acrolein and methacrolein on Mo/V/W-mixed oxides*, Appl. Catal. A: General **2016**, *submitted*.

A. Drochner, N. Menning, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, H. Vogel, *Mechanistic studies on the transition metal oxide catalysed partial oxidation of (meth)acrolein to the corresponding carboxylic acids*, Catal. Tod. **2016**, *article in press* (doi: 10.1007/s1124401606703).

A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Acrolein oxidation to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxide catalysts*, Chem. Eng. Technol. **2014**, 37 (3), 398.

C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowski, K. J. Mueller-Engel, H. Vogel, A. Drochner, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, *Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass*, US 2014 018 572 A1, **2014**.

C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowski, K. J. Mueller-Engel, H. Vogel, A. Drochner, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, *Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass*, WO 2013 167 405 A1, **2013**.

H. Vogel, A. Drochner, C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowski, K. J. Mueller-Engel, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, *Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass*, DE 10 2012 207 811 A1, **2012**.

---

## Vorträge

N. Menning, N. Dürr, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, *Comparative study of the partial oxidation of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides*, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09.-12.06.2013, Saint Louis, Missouri.

N. Menning, N. Dürr, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, *Transient kinetic investigation of the partial oxidation of methacrolein on Mo/V/W-mixed oxides*, Vortrag, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13.-15.03.2013, Weimar, Deutschland.

N. Menning, N. Blickhan, T. Petzold, A. Drochner, H. Vogel, *Investigations of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxides via transient kinetic methods*, Workshop on tailored surfaces in operando conditions: structure and reactivity, 19.03.-21.03.2012, Autrans, Frankreich.

## Poster

M. Heid, S. Knoche, N. Menning, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel, *Vergleichende Aktivitätsstudie der (Meth)Acrolein-Oxidation via transienster Kinetikexperimente*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13.03.2015, Weimar, Deutschland.

N. Menning, N. Dürr, C. Schmitt, A. Drochner, H. Vogel, *Comparative activity study of the partial oxidation of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides*, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12.-14.03.2014, Weimar, Deutschland.

N. Menning, N. Dürr, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, *Comparative study of the partial oxidation of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides*, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09.-12.06.2013, Saint Louis, Missouri.

N. Dürr, K. Kantchev, S. Beißler, N. Menning, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, *The role of water in methacrolein oxidation on heteropoly acids*, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09.-12.06.2013, Saint Louis, Missouri.

N. Menning, T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, H. Vogel, *Acrolein- vs. Methacrolein-Partialoxidation an Mo/V-basierten Mischoxid-Katalysatoren*, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16.03.2012, Weimar, Deutschland.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1 Mo/V/W-Mischoxide . . . . .	5
2.1.1 Aktive Strukturen . . . . .	5
2.1.2 Präparationsweg . . . . .	9
2.1.3 Industrielle Acrylsäureproduktion . . . . .	10
2.2 Mechanismus von Partialoxidationen an Mischoxiden . . . . .	11
2.3 Einfluss von Wasser . . . . .	16
<b>3 Temperaturprogrammierte Reaktionen</b>	<b>21</b>
3.1 Experimentelles . . . . .	21
3.1.1 Kinetikapparat für stationäre und transiente Messungen . . . . .	21
3.1.2 Eingesetzte Materialien . . . . .	24
3.1.3 Versuchsdurchführung . . . . .	25
3.1.4 Datenerfassung . . . . .	27
3.1.5 Auswertung . . . . .	29
3.2 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	32
3.2.1 TP-Reaktionen im Leerrohr . . . . .	32
3.2.2 TP-Reaktionen mit MAC und MAA . . . . .	33
3.2.3 TPO . . . . .	37
3.2.4 Variation des Sauerstoffanteils . . . . .	38
3.2.5 Wassereinfluss auf MAC-Oxidation . . . . .	40
3.2.6 TP-Reaktion mit ACR . . . . .	41
3.2.7 MAC / ACR: Variation des Wasseranteils . . . . .	43
3.2.8 Wasservariation: Angleichung der Reaktionsrate von MAC . . . . .	47

3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der TP-Reaktionen . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Isotopenaustauschexperimente (SSITKA)</b>	<b>51</b>
4.1	Experimentelles . . . . .	51
4.1.1	Methodik . . . . .	51
4.1.2	Versuchsdurchführung . . . . .	52
4.1.3	Datenerfassung und Auswertung . . . . .	54
4.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	59
4.2.1	Verifizierung der Analytik . . . . .	59
4.2.2	$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit MAC . . . . .	61
4.2.3	$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit ACR . . . . .	67
4.2.4	Vergleich der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA von MAC und ACR . . . . .	71
4.2.5	$\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit MAC . . . . .	73
4.3	Zusammenfassung der SSITKA . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Aldehyd-Austausch und Co-Feed-Experimente</b>	<b>79</b>
5.1	Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .	79
5.1.1	MAC-ACR-Austauschexperimente . . . . .	79
5.1.2	Co-Feed-Experimente . . . . .	81
5.1.3	Datenerfassung und Auswertung . . . . .	81
5.2	Methacrolein-Acrolein-Austausch . . . . .	83
5.2.1	Austausch bei 300 °C am oxidierten Katalysator . . . . .	83
5.2.2	Austausch bei 300 °C am teilreduzierten Katalysator . . . . .	87
5.2.3	Austausch bei 330 °C und 360 °C . . . . .	89
5.2.4	Austausch unter Zusatz von Wasser: 300 – 360 °C . . . . .	91
5.2.5	Austausch unter Zusatz von Wasser bei 235 °C . . . . .	93
5.2.6	Referenzexperimente . . . . .	95
5.2.7	Zusammenfassung . . . . .	96
5.3	Methacrolein-Acrolein-Co-Feed . . . . .	98
5.3.1	Leerrohrexperimente . . . . .	98
5.3.2	Konzentrationsprofile und Elementbilanzen . . . . .	99
5.3.3	Aktivität . . . . .	102
5.3.4	Selektivität und Ausbeute . . . . .	104

---

5.3.5	Stationäres Experiment . . . . .	106
5.3.6	Zusammenfassung . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Mechanistische Überlegungen</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>129</b>
9.1	Weiterführende Informationen zu dem experimentellen Aufbau . . . . .	129
9.2	Weiterführende Informationen zur Quadrupolmassenspektrometrie . . . . .	130
9.3	Weiterführende Informationen zu der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA . . . . .	132
9.4	Messdatenverzeichnis . . . . .	135



---

# Abkürzungsverzeichnis

$\dot{n}_i$ .....	Stoffmengenstrom der Komponente $i$ / $\text{mol s}^{-1}$
$\dot{V}_i$ .....	Volumenstrom der Komponente $i$ / $\text{L s}^{-1}$
$\eta_i$ .....	Markierungsgrad der Komponente $i$ bzgl. des Anteils an $^{18}\text{O}$
$\varphi_i$ .....	Volumenanteil der Komponente $i$ / Vol.-%
$A_i$ .....	Ausbeute bezüglich der Komponente $i$
$a_{\text{BET}}$ .....	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$c_i$ .....	Konzentration der Komponente $i$ / $\text{mol L}^{-1}$
$CF_x$ .....	Kalibrierfaktor der Komponente $x$
$EB$ .....	Elementbilanz
$F$ .....	Volumenkorrekturfaktor
$I_x$ .....	Ionenstrom der Komponente $x$ / A
$m$ .....	Masse / kg
$m z^{-1}$ .....	Masse pro Elementarladung
$M^+$ .....	Molekülkation
$n_i$ .....	Stoffmenge der Komponente $i$ / mol
$p_i$ .....	Partialdruck der Komponente $i$ / Pa
$S_i$ .....	Selektivität bezüglich der Komponente $i$
$T$ .....	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$
$t$ .....	Zeit / min
$U_i$ .....	Umsatz bezüglich der Komponente $i$
A/D .....	Analog/Digital
AA .....	Acrylsäure
AcOH .....	Essigsäure
ACR .....	Acrolein
BET .....	Pulvercharakterisierung/Stickstoffadsorption nach Brunauer Emmet und Teller
const. ....	konstant
DRIFTS .....	Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy

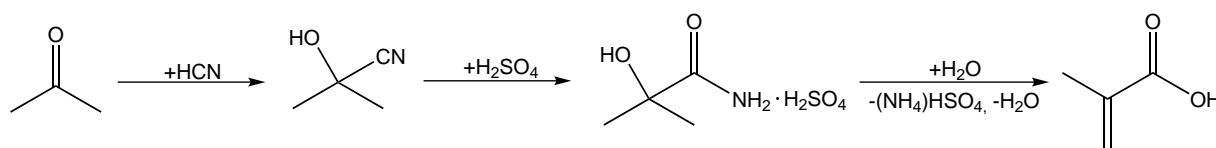
---

et al. ....	<i>Et alia</i> - lat.: und andere
FI ....	Durchflussmessung mit Messwertanzeige
FIC ....	Durchflussregelung
ges ....	gesamt
IR ....	Infrarot
MAA ....	Methacrylsäure
MAC ....	Methacrolein
MCD ....	Multiple concentration detection
MFC ....	Mass flow controller
MIKI ....	Multiple instationary kinetic investigation
MS ....	Massenspektrometer
OH-Gruppen ..	Hydroxylgruppen
PC ....	Personal Computer
PI ....	Druckmessung mit Messwertanzeige
ppm ....	parts per million
QMS ....	Quadrupolmassenspektrometer
R ....	Universelle Gaskonstante $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
SE ....	Sekundärelektronen
SEV ....	Sekundärelektronenvervielfacher
SSITKA .....	<i>steady state isotopic kinetic analysis</i>
STP ....	Standardbedingungen (237,15 K, 1 bar)
TI ....	Temperaturmessung mit Messwertanzeige
TIC ....	Temperaturregelung
TP-Reaktion ...	Temperaturprogrammierte Reaktion
TPO ....	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR ....	Temperaturprogrammierte Reduktion
XPS ....	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD ....	Röntgenbeugung
z ....	Ladung des Ions

# 1 Einleitung

Methacrylsäure ist mit einem jährlichen Produktionsvolumen von 1,4 Mio. t ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie [Ull2012]. Sie wird zum größten Teil direkt zu Methylmethacrylat umgesetzt. Sowohl Methacrylsäure als auch Methylmethacrylat sind die Ausgangsstoffe einer Vielzahl an großtechnisch produzierten Polymeren, die unter anderem in Verdickungsmitteln, Lacken und Displays Anwendung finden. Eines der prominentesten Produkte ist das von der Firma Röhm und Haas AG im Jahr 1934 patentierte Polymethylmethacrylat, auch als Plexiglas<sup>®</sup> bekannt [Arp2007].

In Abhängigkeit des zur Verfügung stehenden Feedstocks haben sich unterschiedliche Verfahren zur Darstellung von Methacrylsäure etabliert. Innerhalb der so genannten ACH-Route, die in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts von der Röhm und Haas AG entwickelt wurde, werden Aceton und Blausäure an basischen Katalysatoren zu Acetoncyanhydrin umgesetzt (Abbildung 1.1). Dieses reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure zum Säureamid, das im letzten Schritt mit Wasser zu Methacrylsäure bzw. mit Methanol zu Methylmethacrylat hydrolysiert wird [Ull2005].

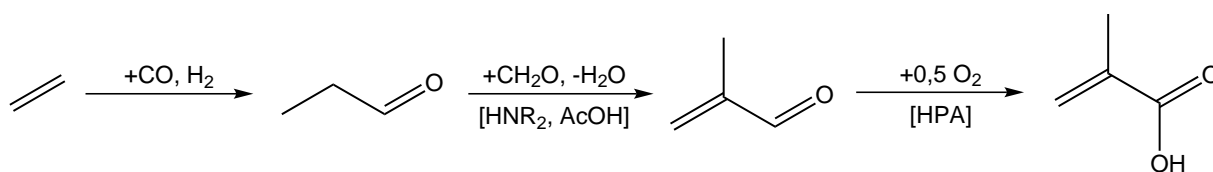


**Abbildung 1.1:** Großtechnische Darstellung von Methacrylsäure ausgehend von Aceton und Blausäure [Ull2005].

Ein großer Nachteil des Prozesses ist der Einsatz erheblicher Mengen an konzentrierter Schwefelsäure, die zugleich stöchiometrisches Edukt als auch Lösungsmittel ist. Zu deren Rückgewinnung muss das Abfallprodukt Ammoniumsulfat energie- und kostenintensiv in einer Kontaktanlage aufgearbeitet werden. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens sieht vor, durch einen optimierten Katalysator auf Schwefelsäure verzichten zu können [Evo2012]. Der Prozess ist jedoch bislang in der Entwicklungsphase. Das gesteigerte Gefahrenpotential aufgrund der hohen Toxizität von Blausäure bleibt unabhängig davon bestehen und ist ein

sicherheitstechnischer Kostenfaktor.

Eine alternative Darstellung von Methacrylsäure beruht auf den Grundchemikalien Ethylen und Synthesegas (Abbildung 1.2). Der Hydroformylierung zu Propanal folgt dabei eine Kondensation mit Formaldehyd zu Methacrolein in Gegenwart eines sekundären Amins und Essigsäure. Die dritte Stufe des Prozesses beinhaltet die Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Phosphormolybdänsäuren (HPA). Der Syntheseweg wird seit 1990 von der BASF SE mit einer Kapazität von 40.000 t/a Methacrylsäure eingeschlagen [Arp2007, Ull2005].



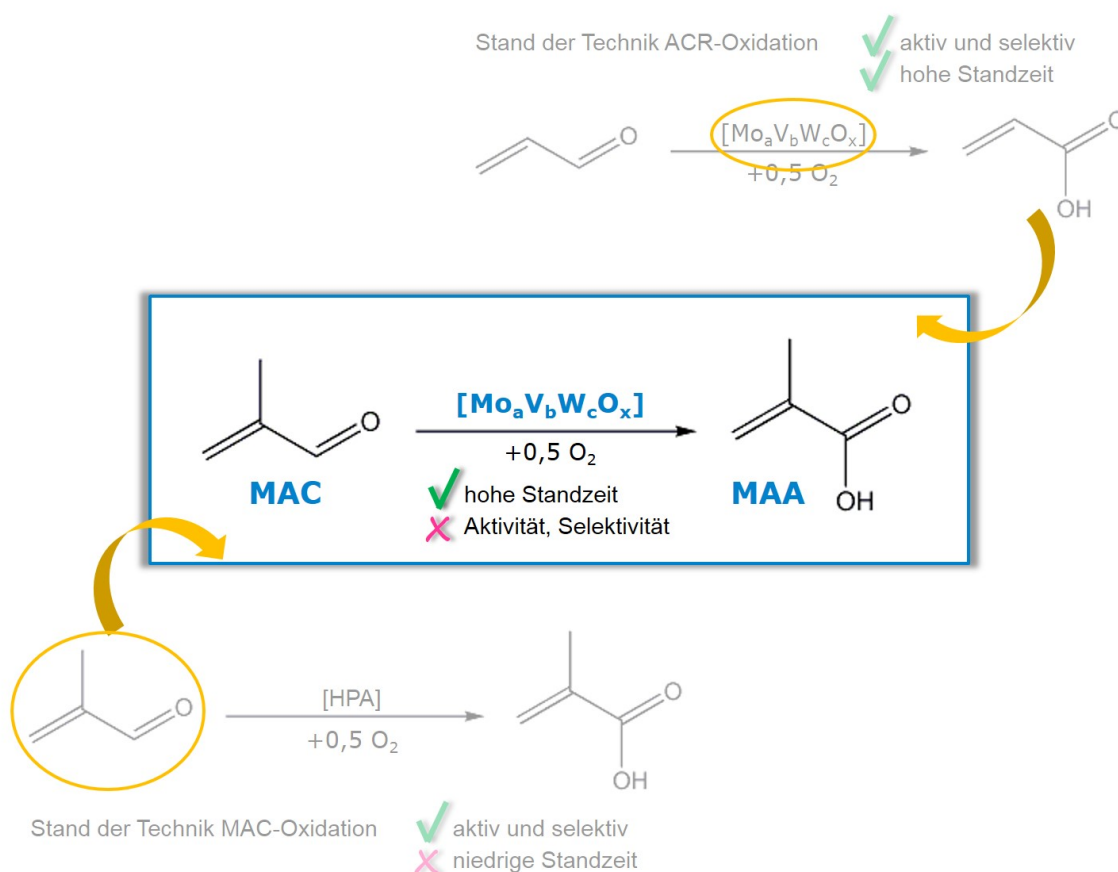
**Abbildung 1.2:** Industrielle Synthese von Methacrylsäure auf Basis von Ethylen und Synthesegas. Im letzten Schritt erfolgt die Partialoxidation von Methacrolein an Heteropolysäure-Katalysatoren [Ull2005].

Ein hohes Optimierungspotential bietet die vergleichsweise kurze Lebensdauer der im letzten Verfahrensschritt eingesetzten Heteropolysäure-Katalysatoren [Ilk1995]. Deren geringe thermische Stabilität macht etwa einmal jährlich den vollständigen Austausch der Aktivmasse erforderlich, was mit einem Stillstand der Produktion und entsprechend hohen Kosten einhergeht. Der Schwerpunkt der Forschung zur Optimierung des Verfahrens liegt deshalb darauf entweder die Langzeitstabilität der Heteropolysäuren durch eine Modifizierung des Festkörpers zu erhöhen oder auf ein anderes Katalysatorsystem auszuweichen. Der wirtschaftliche Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass die bestehenden Anlagen ohne apparative Umbauten genutzt werden können.

Eine mögliche Alternative sind Mischoxide auf Basis von Molybdän, Vanadium und Wolfram, die industriell bei der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt werden. Sie sind überaus thermisch stabil und weisen im Betrieb Standzeiten von mehreren Jahren auf. Zudem verläuft die Reaktion bekanntermaßen auch bei hohen Umsätzen ( $> 90\%$ ) mit hoher Selektivität ( $> 90\%$ ) [Arp2007, And1993, Qiu2014]. Bei der Partialoxidation von Methacrolein hingegen erreichen die Mischoxide eine sehr viel schlechtere katalytische Performance, obwohl sich die beiden Aldehyde nur durch eine Methylgruppe unterscheiden [Kra2002, Mis1990, Shi1985].



Der Fokus dieser Arbeit ist deshalb darauf gerichtet mechanistische Unterschiede zwischen den Partialoxidationen herauszuarbeiten und mögliche Ursachen für die Aktivitäts- und Selektivitätsverluste darzulegen. Eine wesentliche Fragestellung ist, ob sich die bisher mit Acrolein gewonnenen Erkenntnisse auf Methacrolein übertragen lassen und die gleichen Grundprinzipien, wie etwa der positive Einfluss von Wasser auf die Adsorption des Aldehyds, Anwendung finden. Zu diesem Zweck werden vergleichende kinetische Untersuchungen an einem hydrothermal präparierten Modellkatalysator der formalen Stöchiometrie  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  durchgeführt (Abbildung 1.3). Primär stehen dabei transiente Methoden, wie temperaturprogrammierte Reaktionen unter verschiedenen Versuchsbedingungen und Isotopenaustauschexperimente, im Vordergrund. Letztere haben sich bereits in der Vergangenheit für das Edukt Acrolein als wirkungsvolle Tools zur Gewinnung mechanistischer Informationen erwiesen. Erstmals werden zudem Aldehydaustausch- und Co-Feed-Experimente präsentiert, die Einblicke in die an der Mischoxidoberfläche ablaufenden Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse geben.



**Abbildung 1.3:** Fokus der vorliegenden Arbeit: Untersuchung der Methacroleinoxidation an einem Mo/V/W-Mischoxid mittels transients Methoden.



---

## 2 Stand des Wissens

---

### 2.1 Mo/V/W-Mischoxide

---

Die redoxaktiven Komponenten der bei der Partialoxidation von Acrolein eingesetzten Katalysatoren sind Molybdän und Vanadium. In Reinform sind Molybdänoxide wenig aktiv. Vanadiumoxide hingegen weisen eine hohe Aktivität auf, sind jedoch bezüglich des Produkts Acrylsäure unselektiv. Erst die Mischoxide beider Übergangsmetalle zeigen eine zufriedenstellende Performance [Kun2003]. Das Optimum aus katalytischer Aktivität und Selektivität wird bei einem Verhältnis von Molybdän zu Vanadium von 4:1 bis 3:1 erreicht [Kun2003, And1993, Kam2007b].

Da bereits das Auftreten zweier Komponenten zu einer Vielfalt von verschiedenen Festkörperphasen führen kann, sind die Charakterisierung dieser Verbindungen und das Ableiten von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen äußerst komplex. Im Folgenden wird ein Abriss der wesentlichen Erkenntnisse über den strukturellen Aufbau und den an der Katalyse beteiligten aktiven Phasen der Mo/V/W-Mischoxide sowie deren Anwendung in der Acrylsäure-Synthese gegeben.

---

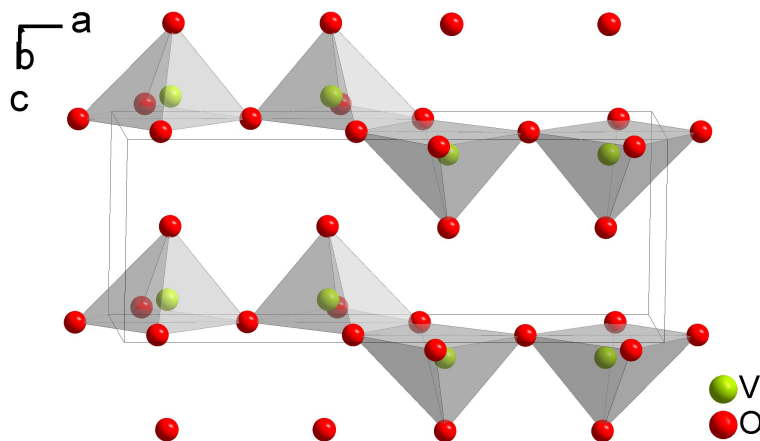
#### 2.1.1 Aktive Strukturen

---

##### Reine Oxide

Vanadium tritt in Verbindung mit Sauerstoff in den Oxidationszahlen +II bis +V auf. Das an Luft stabilste Oxid ist das orangefarbene Divanadiumpentoxid  $V_2O_5$ . In dessen Kristallstruktur (Abbildung 2.1) ist jedes Vanadiumatom verzerrt quadratisch-pyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben und bildet  $VO_5$ -Koordinationspolyeder aus, die über Ecken und Kanten zu einer Schicht verknüpft sind. Die Bindungslänge zwischen Vanadium und dem axialen Sauerstoff beträgt hierbei 1,54 Å, die zwischen Vanadium und den Sauerstoffatomen einer Ebene zwischen 1,77 und 2,02 Å. Die Vanadiumatome einer Schicht sind über lange Bindungen (2,81 Å) mit Sauerstoffatomen der darunter liegenden verknüpft und erzeugen dadurch eine

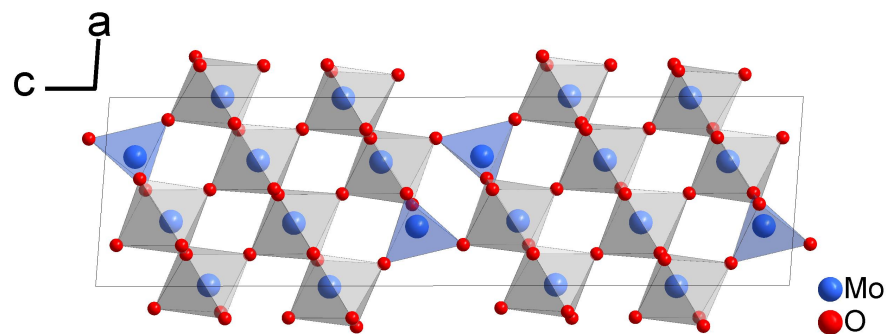
verzernt oktaedrische Raumnetzstruktur [Hol1985].



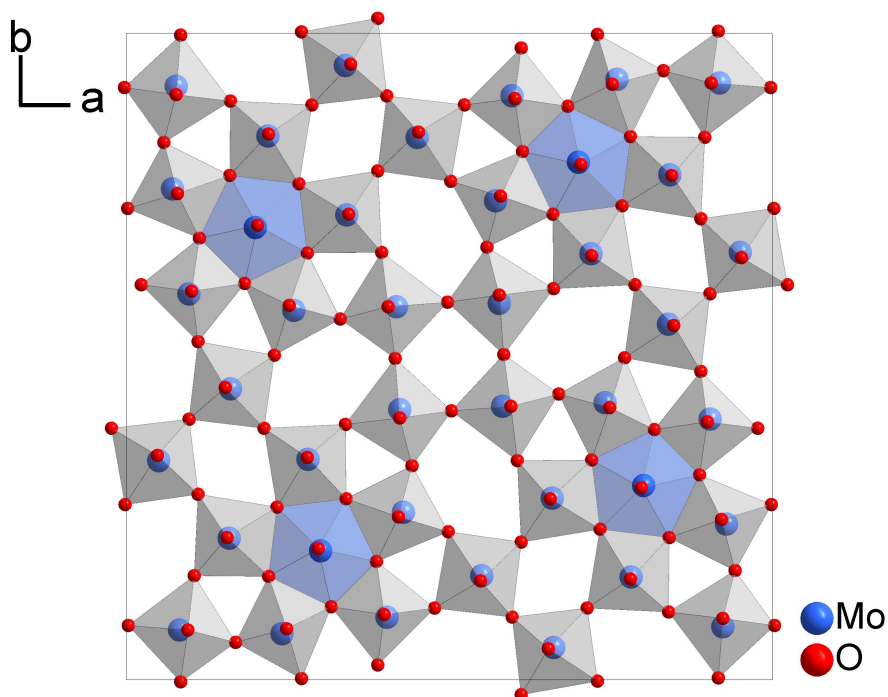
**Abbildung 2.1:** Struktur des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: jedes Vanadiumatom einer Schicht ist verzernt quadratisch-pyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben [Enj1986] (Abbildung erstellt mit der Software *Diamond* [Dia2016]).

Molybdän kommt in den Oxidationsstufen von +II bis +VI vor, wobei +VI unter Normalbedingungen an Luft die beständigste ist. In der Struktur des Molybdäntrioxids MoO<sub>3</sub> sind die Mo-Atome verzernt oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben. Je nach Art der Verknüpfung dieser Oktaeder, werden verschiedene Phasen ausgebildet. In der weißen  $\alpha$ -Modifikation sind sie innerhalb einer Ebene über gemeinsame *cis*-gelegene Kanten zu Zickzack-Ketten verbunden. Senkrecht dazu wird über *trans*-ständige Eckenverknüpfung eine Schichtstruktur ausgebildet [Hol1985]. Innerhalb des im ReO<sub>3</sub>-Strukturtyps kristallisierenden gelben  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> kommt die dreidimensionale Raumnetzstruktur ausschließlich durch eckenverknüpfte Oktaeder zustande. Durch Scherung der Kristallgitter von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> lässt sich eine homologe Reihe von Suboxiden der Zusammensetzung V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> bzw. Mo<sub>n</sub>O<sub>3n-1</sub> ableiten. Diese besitzen, im Vergleich zu den stöchiometrischen Oxiden, ein höheres Metall- zu Sauerstoffverhältnis und folglich eine geringer geladene Anionenteilstruktur. Der Ladungsausgleich wird im Falle der Molybdänsuboxide über den Ersatz einer entsprechenden Anzahl an Mo(VI)- durch Mo(V)-Atome bewerkstelligt. Dies hat zur Folge, dass neben den MoO<sub>6</sub>-Oktaedern MoO<sub>4</sub>-Tetraeder (z.B. Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) oder pentagonale MoO<sub>7</sub>-Bipyramiden (z.B. Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>) vorliegen (Abbildung 2.2). Die Verknüpfung der Polyeder untereinander kann, wie beispielsweise für Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, in der

Ausbildung von drei-, vier-, fünf- und sechseckigen Kanälen entlang der c-Achse resultieren.



(a)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$



(b)  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$

**Abbildung 2.2:** Strukturen der Verbindungen  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (a) [Kno1995] und  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  (b) [Kih1963] (Abbildungen erstellt mit der Software *Diamond* [Dia2016]).

---

## Mo/V-Mischoxide

Die katalytische Aktivität der Mo/V-Mischoxide wird in der Literatur auf verschiedene metastabile Tieftemperaturphasen zurückgeführt. In diesem Zusammenhang werden die zu  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  isotypen Verbindungen  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$  bzw.  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ , die sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  ausbilden sollen, immer wieder diskutiert.

Andrushkevich beispielsweise sieht die katalytische Performance bei der Partialoxidation von Acrolein in einer  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ -Phase begründet. Die hohe Selektivität der Reaktion soll auf einen hohen V(IV)-Anteil zurückzuführen sein [And1993]. Schlögl et al. hingegen schlagen  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$  als aktive und selektive Phase vor. Den Autoren zufolge handelt es sich dabei um eine in eine amorphe Matrix eingebettete, teilweise reduzierte Defektstruktur im nanokristallinen Zustand [Wer1997, Mes2000, Res2002]. Die Anwesenheit von Vanadium soll Verschiedenes bewirken. Zum einen stabilisiert es die  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase, die sich unter Reaktionsbedingungen in die thermodynamisch stabilen  $\text{MoO}_2$ - und  $\text{MoO}_3$ -Phasen zersetzen würde [Yam1975, Mes2000, Die2001]. Des Weiteren erzeugt V(V) auf Mo(IV)-Positionen Gittersauerstoffdefekte, die aktiv an der Sauerstoffinsertion beteiligt sein sollen [Mes1994, Wer1997, Res2002]. Aufgrund der durch die Defekte vergleichsweise lockeren Metall-Sauerstoff-Bindung soll die Aktivierungsenergie für einen Wechsel zwischen Kanten- und Eckenverknüpfung der Oktaeder geringer sein als für eine weitläufige Scherung der Kristallstruktur. Dadurch wird nicht nur die Sauerstoffdiffusion durch die Bulk-Phase begünstigt, sondern auch die für die Katalyse notwendige Redoxaktivität [Wer1997, Mes2000, Res2002].

Ressler et al. schließen auf Basis von Reduktionsexperimenten mit Wasserstoff aus, dass kristallographisch definierte, nicht stöchiometrische Oxide an der Katalyse beteiligt sind [Res2000]. Sie beobachten, dass sich  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  nicht etwa als Zwischenprodukt bei der Reduktion von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_2$  sondern in einer dazu parallel verlaufenden Reaktion oberhalb von  $425^\circ\text{C}$  ausbildet. Da dies den für die Katalyse relevanten Temperaturbereich übersteigt und sie keine anderen Suboxide nachweisen konnten, führen sie die katalytische Aktivität auf Sauerstoffleerstellen und Defektstrukturen zurück.

## Einbau von Wolfram

Die katalytische Aktivität der Mo/V-Mischoxide kann über eine Dotierung mit Wolfram erhöht werden [Die2001, Kun2004]. Verschiedene Arbeiten zeigen, dass Wolfram, ebenso wie Vanadium, aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Oxide in das Kristallgitter eingebaut wird. Dabei legen die im Vergleich zu reinem  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  veränderten Gitterkonstanten die Ausbildung

---

einer  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ -Phase nahe [Mes2000, Die2001, Ovs2002]. Dass Wolfram die Rolle eines reinen Strukturpromoters zukommt, konnte in XAS-Messungen von Schimanke et al. gezeigt werden [Sch2005]. Da sich die Oxidationsstufe des Metalls während der Katalyse nicht ändert, schlussfolgerten die Autoren, dass Wolfram nicht an den Redoxprozessen beteiligt ist. Vielmehr verhindern die ausschließlich eckenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaeder die Agglomeration größerer Bereiche der Struktur zu kantenverknüpften Metall-Sauerstoff-Oktaedern. Infolgedessen wird einerseits die Redoxaktivität erhöht, weil die Metall-Sauerstoff-Oktaeder innerhalb kleiner Domänen beweglicher sind [Wer1997], andererseits wird eine bei höheren Temperaturen gegenüber Sinterungsprozessen stabile Matrix geschaffen. Letzteres deckt sich mit Arbeiten von Rödel et al., die bestätigen, dass die für die Partialoxidation aktive  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase nur in Gegenwart von Wolfram sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen erhalten bleibt. Ohne Wolfram findet eine irreversible Umwandlung in das inaktive  $\text{MoO}_3$  statt [Röd2007].

Mestl et al. postulieren, dass für Partial- und Totaloxidation verschiedene Phasen eines Mo/V/W-Mischoxids verantwortlich sind. Demnach soll die  $(\text{Mo},\text{V},\text{W})_5\text{O}_{14}$ -Phase bevorzugt die Partialoxidation katalysieren, während an  $\text{MoO}_3$  hauptsächlich Totaloxidaionsprodukte entstehen. Die Autoren begründen dies mit der mittleren Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke innerhalb von  $(\text{Mo},\text{V},\text{W})_5\text{O}_{14}$ , die eine C-H-Aktivierung zulässt und gleichzeitig eine selektive Sauerstoffinsertion in das Substrat ermöglicht [Mes2002].

Basierend auf Isotopenaustauschexperimenten gekoppelt mit einer mathematischen Modellierung kamen Kampe et al. zu dem Schluss, dass die Dotierung mit Wolfram die Aktivierungsenergie für die Totaloxidation erhöht und die Readsorptionsrate von Acrylsäure verringert. Beides führt letztlich zu einer höheren Acrylsäure-Selektivität. Eine weitere Steigerung des W-Anteils soll allerdings in der Segregation inaktiver  $\text{WO}_3$ -Domänen münden und das katalytisch aktive Material verdünnen [Kam2007b].

---

### 2.1.2 Präparationsweg

---

Neben dem Verhältnis von Molybdän zu Vanadium und dem Einbau von Wolfram beeinflusst auch die Art der Präparation sowohl die Morphologie als auch die Performance der Mischoxide [Eda1991, Kun 2003]. Während sich aus Schmelzen thermodynamisch stabile, meist jedoch wenig aktive kristalline Phasen ausbilden, führt die nasschemische Darstellung zu amorphen

---

bzw. nanokristallinen Verbindungen. Letztere zeichnen sich durch eine hohe katalytische Performance aus, was, bestätigt von z. B. Kunert, auf das Vorhandensein fehlgeordneter Strukturen und Defekte zurückzuführen ist [Kun2003].

Die nasschemische Synthese kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Mittels Sprühtrocknung einer Precursorlösung werden Mischoxide erhalten, die eine BET-Oberfläche von etwa  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufweisen [Kun2003]. Die hydrothermale Behandlung einer wässrigen Lösung der Metallsalze bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur führt zu Verbindungen mit BET-Oberflächen von etwa  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . In neueren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass diese, bedingt durch die größere Oberfläche, eine höhere Aktivität bei der Acrolein-Partialoxidation als die sprühgetrockneten Proben besitzen [DE2012, Jek2012a].

---

### 2.1.3 Industrielle Acrylsäureproduktion

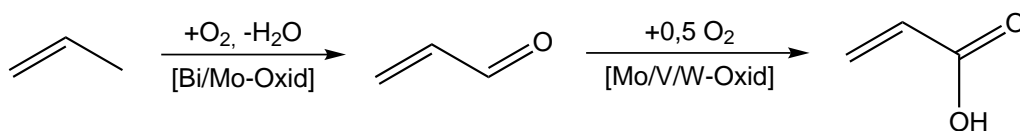
---

Ein bedeutendes Beispiel für die industrielle Anwendung von Mischoxiden auf Basis von Molybdän und Vanadium ist die heterogenkatalysierte Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Weltweit wurden im Jahr 2004 etwa 3,7 Mio. t Acrylsäure produziert, davon entfielen 0,59 Mio. t allein auf die BRD [Arp2007]. Diese Zahlen unterstreichen die wirtschaftliche Bedeutung von Acrylsäure und deren Folgeprodukte und machen sie zu einem wesentlichen Bestandteil der chemischen Industrie. Acrylsäure wird beispielsweise zu Superabsorbent polymerisiert oder als Comonomer bei der Herstellung von Polymerdispersionen verwendet. Darüber hinaus ist sie ein Intermediat in der Synthese von Acrylaten, die wiederum Anwendung in Kleb- und Dichtstoffen, Lacken, Oberflächenbeschichtungen uvm. finden.

Großtechnisch wird Acrylsäure hauptsächlich über die zweistufige Oxidation von Propen gewonnen (Abbildung 2.3). Im ersten Schritt werden Propen und Luft bei  $350^\circ\text{C}$  in einem Rohrbündelreaktor an einem Bi/Mo-Katalysator zu Acrolein umgesetzt. Dieses wird direkt der zweiten Stufe zugeführt und bei  $300^\circ\text{C}$  an Mo/V-Mischoxiden zu Acrylsäure oxidiert.

Im Zuge der Optimierung der katalytischen Performance wurde eine Vielzahl an hochkomplexen Festkörpersystemen patentiert. Der Zusatz zahlreicher Promotoren, wie etwa W, Cu, As, Fe oder Ni, teilweise lediglich in Spuren, haben dazu geführt, dass die Ausbeute an Acrylsäure des Prozesses bei nahezu vollem Acrolein-Umsatz weit über 90 % beträgt [Ull2006, Arp2007].





**Abbildung 2.3:** Großtechnische Darstellung von Acrylsäure über die zweistufige Oxidation von Propen [Ul12006].

Auch wenn die Basis dieser Verbindungen stets Mo/V-Mischoxide sind, führt die komplexe Zusammensetzung dazu, dass die Funktionsweisen einzelner Phasen oder deren mechanistische Beteiligung an der Partialoxidation nur unzureichend wissenschaftlich erfasst sind.

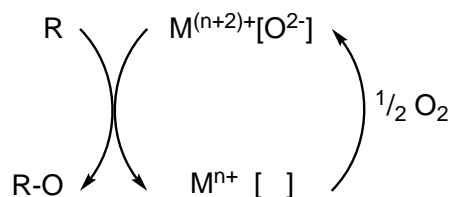
## 2.2 Mechanismus von Partialoxidationen an Mischoxiden

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit soll sein, die bisher gewonnenen mechanistischen Erkenntnisse der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden auf die von Methacrolein zu übertragen. Die einzelnen Schritte der Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure sind nicht vollständig aufgeklärt, jedoch existieren zahlreiche Vorschläge zur Beschreibung der sich ausbildenden Reaktionsintermediate und aktiven Oberflächenspezies.

### Allgemeine Konzepte

Ein allgemein anerkanntes globales Konzept für heterogenkatalysierte Partialoxidationen ist der in Abbildung 2.4 dargestellte Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Das Edukt R wird hierbei nach erfolgter Chemisorption auf der Oberfläche von nukleophilem Gittersauerstoff des Katalysators oxidiert und desorbiert als R-O. Die entstandene Leerstelle wird über eine Reoxidation mittels Sauerstoff der Gasphase geschlossen [Mar1954]. Reduktion und Reoxidation des Katalysators können demnach örtlich und zeitlich voneinander getrennt ablaufen. Zudem ist die Oxidation des Substrats auch ohne die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff möglich und findet ihre Limitierung unter diesen Bedingungen lediglich in der im Festkörper gespeicherten und ausbaubaren Sauerstoffmenge [Kam2007a, Kun2003].

Von zentraler Bedeutung für die katalytische Performance sind die Umstände, die dazu führen, dass ein Edukt entweder partiell oder vollständig oxidiert wird. Allgemein wird davon ausgegangen, dass das Substrat an einer koordinativ ungesättigten redoxlabilen Metallspezies in der höchsten Oxidationsstufe, oftmals  $\text{Mo}^{6+}$ , chemisorbiert wird [Gra2002]. Die Selektivoxi-



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus [Mar1954].

dation erfolgt über die Metallzentren verbrückende Sauerstoffatome der Katalysatoroberfläche [Her1996, Bie1991]. Nach Grasselli charakterisiert die Stärke dieser Metall-Sauerstoff-Bindung die Reaktion: ist sie schwach, ist der Katalysator zwar aktiv, jedoch wenig selektiv. Mit zunehmender Bindungsstärke nimmt die Reaktivität drastisch ab. Der optimale Arbeitsbereich liegt in einer mittleren Bindungsstärke als Kompromiss zwischen den beiden Extremen „unselektiv“ und „inaktiv“ [Gra2002]. Unter Reaktionsbedingungen liegen Védrine zufolge jedoch nicht nur die beschriebenen nukleophilen Gittersauerstoff- sondern auch verschiedene elektrophile Oberflächenspezies vor. Letztere umfassen beispielsweise  $\text{O}_{\text{Ads}}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  sowie  $\text{O}_3^-$  und sollen die Totaloxidation des Substrats bewirken [Ved2002].

### Phasenbeteiligung

Die bisher beschriebenen Gegebenheiten auf atomarer Ebene leiten sich von den an der Partialoxidation beteiligten Festkörperphasen ab. Das Konzept der *site-isolation* besagt, dass die Selektivität zunimmt, wenn die reaktiven Phasen der Katalysatoroberfläche räumlich voneinander getrennt vorliegen und die dem Aktivzentrum zur Verfügung stehende Anzahl an Sauerstoffatomen limitiert ist. Die Selektivität kann demnach durch den Reduktionsgrad, also dem Verhältnis aus reduzierter und maximal möglicher oxidierte Oberfläche, und die Einführung katalytisch inaktiver Phasen beeinflusst werden [Gra2002, Bor2001]. In diesem Zusammenhang konnte in verschiedenen Arbeiten, beispielsweise mittels XPS und *In-situ*-Raman-Spektroskopie, nachgewiesen werden, dass sowohl der Katalysatorbulk eines Mischoxids als auch dessen Oberfläche unter Reaktionsbedingungen teilreduziert vorliegen [Est2002, Mes2000].

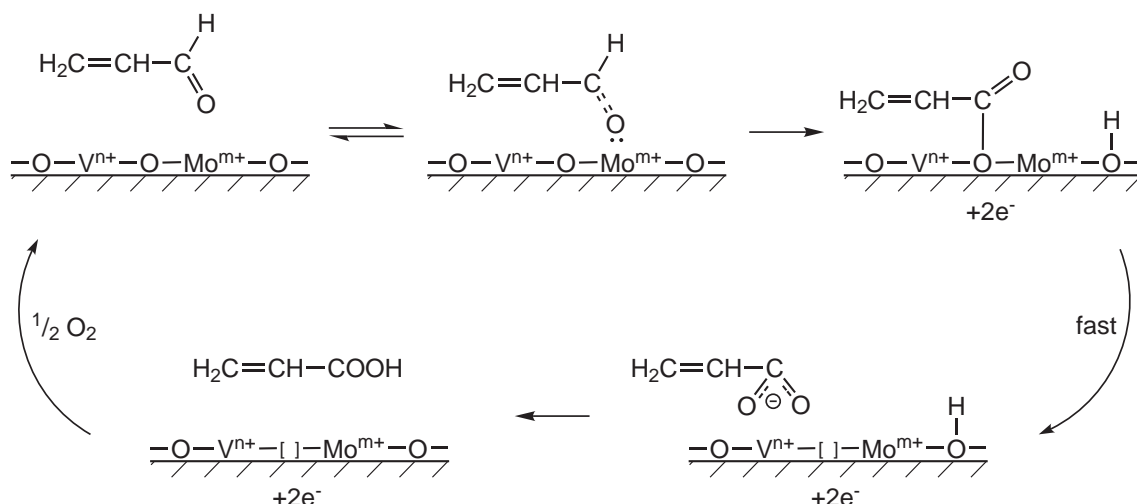
Das Modell der *phase-cooperation* geht davon aus, dass die Phasen eines Mischoxids für verschiedene Aspekte der Katalyse verantwortlich sind. Grasselli konnte zeigen, dass innerhalb der Ammonoxidation von Propen die Partialoxidation an  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ , die Reoxidation hingegen an  $\beta\text{-FeMoO}_4$  erfolgt [Gra2001, Gra2002]. Die Voraussetzung für eine Kooperation der beteiligten Phasen ist, dass sie in engem Kontakt stehen und eine hohe Übereinstimmung der

---

Gitterkonstanten aufweisen. Nur dann unterliegt der Sauerstofftransport von der Donor- zur Akzeptorphase über die Phasengrenze hinweg keiner Limitierung, da sich die potentiellen Oberflächenenergien nur wenig voneinander unterscheiden [Cou1997, Gra2002, Est2002]. Das so genannte *core-shell*- bzw. *cherry-like*-Modell unterteilt den Katalysator in einen Kernbereich und eine umgebende Schale. Die Phase des Kerns zeichnet sich durch eine hohe elektronische Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit aus, die durch einen schnellen Wechsel der Oxidationsstufe der beteiligten Metallzentren ermöglicht wird. Sie dient demnach als Elektronenreservoir [Die2001, Mes2006]. Die Schale hingegen besteht den Autoren zufolge aus strukturell und stöchiometrisch fehlgeordneten Metall-Sauerstoff-Clustern. Diese sind einerseits die katalytisch aktiven Zentren, andererseits ermöglichen die Defekte die Sauerstoffdiffusion auf der Oberfläche [Mes2000, Ovs2002, Mes2006].

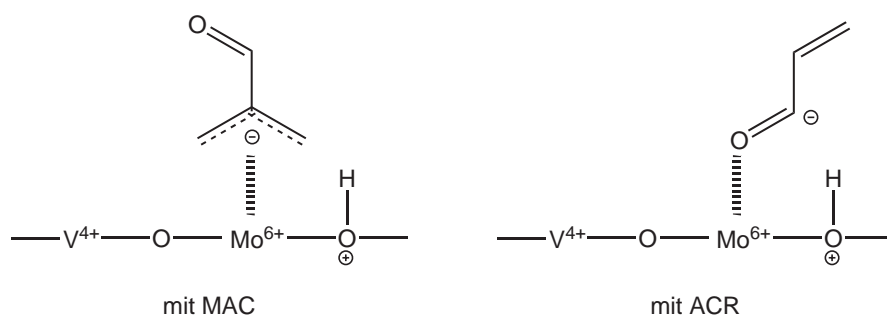
### Acrolein- und Methacroleinoxidation

Neben den allgemeinen Ansätzen existieren auch gezielt mechanistische Vorschläge für die katalytische Partialoxidation von Acrolein. Ein solcher wurde von Andrushkevich *et al.* auf Basis von IR-spektroskopischen Untersuchungen an SiO<sub>2</sub>-geträgerten Mo/V-Mischoxidkatalysatoren erörtert. Durch die Identifizierung der beteiligten Oberflächenintermediate gelangten sie zu dem in Abbildung 2.5 dargestellten Reaktionsnetz [And1993, Tic1997]. Der Wechselwirkung von Acrolein, oder allg. einer Verbindung hoher Elektronendichte, mit einem hochgeladenen Molybdänkation [Con2004] folgt die Ausbildung einer kovalent gebundenen Carbonylspezies und eines an V<sup>4+</sup> gebundenen ionischen symmetrischen Acrylatkomplexes. Das Oberflächenacrylat kann entweder durch Protonierung in die freie Säure überführt werden [And1993] oder über einen C-C-Bindungsbruch zu CO<sub>2</sub> und einem aktivierten organischen Rest zerfallen. Letzterer wird nach erneutem Durchlaufen des Katalysezyklus ebenfalls totaloxidiert. Popova *et al.* zufolge hängt der eingeschlagene Reaktionspfad von der Oxidationsstufe des Vanadiums ab. Während der Acrylatkomplex an V(IV) lediglich schwach gebunden ist und entsprechend zur Desorption des Partialoxidationsprodukts führt, resultiert eine starke Bindung an die V(V)-Spezies in der Zersetzung und Totaloxidation des Substrats [Pop2005].



**Abbildung 2.5:** Von Andrushkevich vorgeschlagener Mechanismus der Acrolein-Oxidation an  $\text{SiO}_2$ -geträgerten Mo/V-Mischoxidkatalysatoren [And1993, Tic1997].

Böhling schließt aus temperaturprogrammierten Desorptionen, dass Methacrolein, ebenso wie Propen, unter Abstraktion eines H-Atoms der Methylgruppe eine fest an das Mischoxid gebundene Allylspezies ausbildet, die nur durch Totaloxidation von der Oberfläche desorbieren kann (Abbildung 2.6). Ihm zufolge handelt es sich dabei um einen irreversiblen Schritt, der durch die mögliche allylische Konjugation begünstigt wird. Da ein vergleichbarer Reaktionspfad mit Acrolein nicht beschriftet werden kann, sieht er hierin die Begründung für die weitaus geringere Aktivität und Selektivität der Methacrolein-Oxidation [Böh1997].



**Abbildung 2.6:** Von Böhling postulierte primäre Oberflächenkomplexe von Methacrolein und Acrolein [Böh1997].

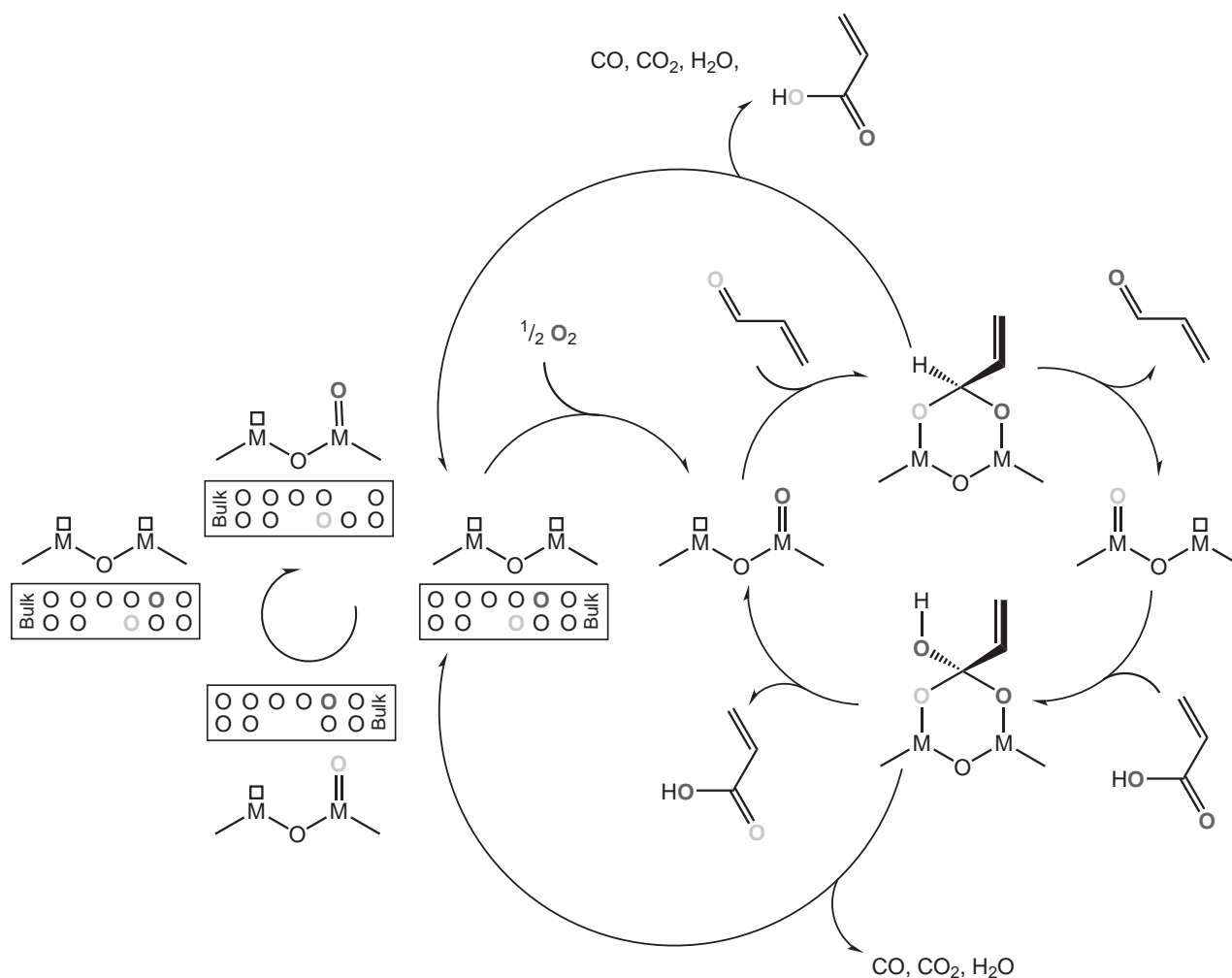
Krauß hingegen konnte keine Hinweise für die von Böhling postulierte allylische Zwischenstufe finden [Kra2000]. Er interpretiert unter Reaktionsgas aufgenommene DRIFT-Spektren dahingehend, dass sowohl Methacrolein als auch Methacrylsäure unter Erhalt der Methylgruppe an dem Katalysator adsorbieren. Ebenso wie Böhnke und Petzoldt teilt er die Auffassung,

---

dass Methacrylsäure stärker an der Oberfläche des Mischoxids adsorbiert als Acrylsäure, was letztlich die Folgeoxidation der Carbonsäure begünstigt [Böh2000, Pet1999].

Böhnke schließt zudem aus vergleichenden Sorptionsmessungen, dass der Reduktionsgrad des Katalysators mit Methacrolein bedeutend niedriger ist als mit Acrolein. Da ihm zufolge die Aktivierungsenergie der Reoxidation des oxidierten Festkörpers höher ist als die des reduzierten, wird insgesamt weniger Sauerstoff für die Reaktion von Methacrolein bereitgestellt. Dies wird darüber hinaus durch die Ausbildung von Kohlenstoff-Depositen auf der Katalysatoroberfläche verstärkt [Böh2000].

Kampe et al. postulieren, gestützt auf Isotopenaustauschexperimente mit  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  in Kombination mit einer mathematischen Modellierung, den in Abbildung 2.7 gezeigten komplexen Mechanismus für die Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden [Dro2014, End2007, Kam2007a, Kam2007b]. Ein wesentliches Merkmal ist dabei ein sechsgliedriges Reaktionsintermediat, das aus gleichwertigen Bindungen des Carbonyl- und des Carboxylsauerstoffs des Acroleins besteht. Von diesem Zustand ausgehend kann entweder eine reversible Desorption von der Oberfläche oder eine Partial- bzw. Totaloxidation der Substrate erfolgen. Als Konsequenz dessen können sowohl Acrolein als auch Acrylsäure Sauerstoff mit dem Mischoxid austauschen ohne dabei zwangsläufig oxidiert zu werden. Weiterhin wird den Autoren zufolge das aktive Zentrum der Oberfläche nicht unmittelbar von Gasphasensauerstoff, sondern durch Sauerstoff des Katalysatorbulks reoxidiert. Das Reaktionsnetz wird demnach wesentlich von Transportvorgängen durch den Festkörper beeinflusst.



**Abbildung 2.7:** Von Kampe postulierter Mechanismus der Oxidation von Acrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid unter Berücksichtigung der Sauerstoffdiffusion im Festkörper und des Sauerstoffaustauschs zwischen Substrat und Katalysator [Dro2014, Kam2007a, Kam2007b].

## 2.3 Einfluss von Wasser

Der positive Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Acrolein ist literaturbekannt und wird industriell bei der Acrylsäuresynthese ausgenutzt. So wird Wasserdampf einerseits dem Feedstrom zugesetzt, ist aber auch als Koppelprodukt der vorangehenden Partialoxidation von Propen und als Nebenprodukt der parallel ablaufenden Totaloxidation mit bis zu 40 Vol.-% zugegen [Arp2007]. Die Ursachen für die deutliche Steigerung von Umsatz und Ausbeute werden vielfältig diskutiert. Einfachen Konzepten zufolge sollen sie in physikalischen Effekten begründet liegen. Demnach ist die Erhöhung der Selektivität darauf zurückzuführen, dass der Acrylsäurepartialdruck verringert wird und der Wasserdampf aufgrund seiner hohen

---

Wärmekapazität als thermischer Ballast fungiert. Dies begünstigt zum einen ein einheitliches Temperaturprofil des Katalysators und unterdrückt die Bildung von Hotspots [Arp2007]. Zum anderen wird gleichzeitig die Ablagerung von Koks auf der Katalysatoroberfläche verhindert [Yu1991].

Komplexere Ansätze beinhalten ein aktives Eingreifen von Wasser in das Reaktionsgeschehen. Im Wesentlichen beruhen sie darauf, dass die Desorption des Partialoxidaionsprodukts bzw. die Reoxidation der Oberfläche beschleunigt werden oder die Festkörperoberfläche verändert wird. Auf die einzelnen Punkte wird nachfolgend näher eingegangen.

### **Beschleunigte Desorption**

Die Grundlage für eine beschleunigte Desorption besteht in der Konkurrenz zwischen Wasser und Acrylsäure um die Adsorptionsplätze an der Katalysatoroberfläche. Die Säure wird dabei von der Oberfläche verdrängt, die verkürzte Verweilzeit verhindert die Totaloxidation zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid [Tic1986, Pop2005, Sup2005]. Zu diesem Schluss kommen beispielsweise Tichy et al. anhand von spektroskopischen Studien zu der Isomerisierung von 1-Buten an Mo/V-Mischoxiden. Die Verbesserung der katalytischen Performance ist ihnen zufolge auf die Verdrängung des während der Reaktion entstehenden Oberflächenacrylat-Komplexes zurückzuführen. Weiterhin schließen sie aufgrund der für Wasser beobachteten Reaktionsordnung von 0,5 auf eine dissoziative Adsorption von Wasser und eine Protonierung des Komplexes [Tic1997].

Saleh-Alhamed et al. untersuchten den positiven Einfluss von Wasser auf die Acrylsäurebildung bei der Oxidation von Propen an Sb/Sn/V-Mischoxiden. In Einklang mit dem bisher Beschriebenen folgerten sie, dass Wasser die aktivsten Zentren des Katalysators blockiert und dadurch die Totaloxidation unterbindet. Darüber hinaus wird die Entstehung von fest gebundenen Oxygenaten verhindert und ein für die Partialoxidation günstiger Oxidationsgrad der Oberfläche aufrechterhalten. Anhand von Isotopenaustauschexperimenten mit  $^{18}\text{O}_2$  konnten sie zudem nachweisen, dass ein langsamer Austausch zwischen Oberflächensauerstoff und Wasser erfolgt [Sal1996].

Die Interaktion zwischen Wasser und einer gesteigerten Ausbeute an Acrylsäure lässt sich auch anhand von den von Böhling durchgeführten Experimenten an Mo/V-Mischoxiden nachweisen. So ist beim Zuschalten von Wasser unter sonst stationären Reaktionsbedingungen ein kurzzeitig starker Anstieg an Partialoxidaionsprodukt zu beobachten, während die entstehenden Mengen an CO und CO<sub>2</sub> davon unbeeinflusst bleiben [Böh1997].

---

## Geschwindigkeit der Katalysatorreoxidation

Welchen Einfluss die Anwesenheit von Wasser auf die Geschwindigkeit der Katalysatorreoxidation nimmt, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Nach Böhnke erfolgt der Acrolein-Umsatz an Mo/V/W-Mischoxiden in einem Temperaturbereich, in dem die Reoxidation der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Reaktionsnetzes ist. Da Wasser die Aktivität des Katalysators unter diesen Bedingungen steigert, folgert er, dass die Reoxidation beschleunigt wird. Anhand von Sorptionsmessungen konnte er zudem zeigen, dass die Wasseradsorption von dem Reduktionsgrad der Oberfläche abhängt [Böh2000].

Während auch andere Autoren die These stützen, beispielsweise für die Oxidation von Propen an Bi/Mo-Oxiden [Red2002] oder Propan an Mo/W/Sn/Te-Verbindungen [Nov1976], kommt Tichy hingegen zu dem Schluss, dass Wasser die Reoxidation von Mo/V-Mischoxiden sogar verlangsamt. Dieses Ergebnis beruht auf einer zeitabhängigen Messung des V(IV)-Anteils unter O<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O [Tic1997]. Endres schließt auf Basis von temperaturprogrammierten Kinetikexperimenten an Mo/V/W-Mischoxiden zwar nicht aus, dass die Reoxidation des Katalysators geringfügig beeinflusst wird, jedoch ist das ihr zufolge nicht als Hauptursache für die gesteigerte Performance anzusehen [End2009].

## Veränderung der Oberfläche

Levy und deGroot nehmen an, dass Wasser die Oberfläche des Festkörpers verändert. Sie postulieren, dass ein Teil der Sauerstofffehlstellen eines Mo/V/W/Mn-Mischoxids, die sie als aktive Zentren bei der Partialoxidation von Acrolein ansehen, durch von dem Wasser gebildete Hydroxylgruppen gefüllt werden. Zum einen soll dies zu einer erhöhten Selektivität führen, da ein Teil der Katalysatoroberfläche deaktiviert und die konsekutive Totaloxidation verhindert wird. Zum anderen soll eine Rekristallisation der Oberfläche hervorgerufen werden, die den Transport von Gittersauerstoff und infolgedessen die Reoxidation beschleunigt und dadurch die katalytische Aktivität steigert [DeG1982, Lev1982].

Im Rahmen von DFT-Studien untersuchten Hermann et al. die strukturellen und energetischen Auswirkungen der Wechselwirkung von Wasser mit einer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(010)-Oberfläche. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass sich verschiedene OH- und H<sub>2</sub>O-Oberflächenspezies ausbilden, die die umgebenden Metall-Sauerstoff-Bindungen schwächen. Als Konsequenz dessen wird der Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter erleichtert und die Ausbeute an oxygenierten Reaktionsprodukten, wie beispielsweise Acrylsäure, erhöht [Her2000].

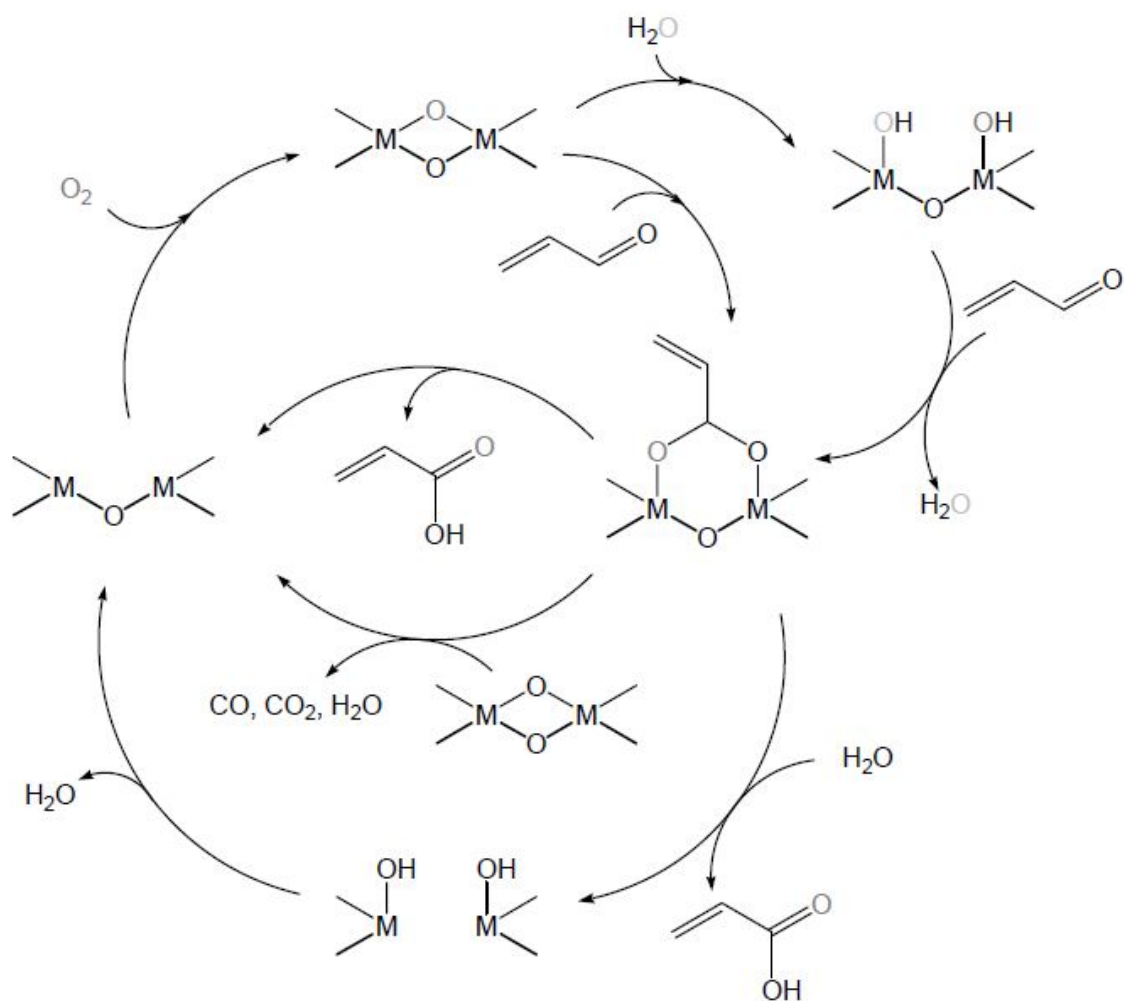
Ein mechanistischer Vorschlag von Lin für die Propanoxidation an Vanadylphosphaten hin-



---

gegen sieht vor, dass die Oberflächenhydroxylgruppen aktiv an der Reaktion beteiligt sind, indem sie die adsorbierten Acrylatspezies zu Acrylsäure oxidieren. In Anwesenheit von Wasser nimmt die Anzahl der OH-Zentren zu und die Partialoxidation wird erleichtert. Parallel dazu soll außerdem die Desorption der Säure beschleunigt werden [Lin2001].

Dass Wasser aktiv an der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden partizipiert, konnte auch Endres mittels Isotopenaustauschexperimenten mit  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  nachweisen. Abbildung 2.8 zeigt das auf Basis dieser Experimente erstellte Reaktionsschema [Bli2008, End2009, Jek2008, Pet2014]. Demnach kann Acrolein reversibel unter Ausbildung einer acetalischen Spezies an den OH-Gruppen der Oberfläche adsorbieren. Endres konnte zeigen, dass dieser Schritt bereits bei 90 °C erfolgt, also unterhalb der Temperatur, bei der Acrolein umgesetzt wird. Dabei gilt, dass mit steigendem Wasseranteil die Austauschrate zwischen Acrolein und dem Katalysator zunimmt. Eine Korrelation dieser Ergebnisse mit DRIFT-Spektroskopie ergab, dass dies auf eine unter diesen Bedingungen erhöhte Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen zurückzuführen ist [Lan2004, Pet2015]. Die adsorbierte Säure wird im letzten Schritt von Wasser von der Oberfläche verdrängt.



**Abbildung 2.8:** Von Endres postuliertes Reaktionsschema für die Beteiligung von Wasser an der mischoxidkatalysierten Partialoxidation von Acrolein [End2009].

---

## 3 Temperaturprogrammierte Reaktionen

Transiente Versuchstechniken sind ein wichtiges Instrument zur Untersuchung heterogenkatalysierter Reaktionen. Hierbei wird ein stationäres System durch Änderung einer oder mehrerer Parameter gestört und die zeitabhängige Antwort darauf beobachtet. Auf Basis dieser Experimente lassen sich Erkenntnisse über den Einfluss einzelner Größen auf die Reaktion gewinnen und unter Umständen Rückschlüsse auf deren Mechanismus ziehen. Typische Störgrößen sind Temperatur, Druck und Konzentration. Während eine Temperaturänderung in der Regel über eine konstante Heizrate verwirklicht wird, werden Druck und Konzentration eher sprunghaft oder pulsartig variiert.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den temperaturprogrammierten Untersuchungen der Methacrolein- bzw. Acroleinoxidation an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ -Katalysatoren. Im ersten Abschnitt werden die dafür eingesetzte Kinetikapparatur und die Versuchsabläufe beschrieben. Nach Einführung der zur Auswertung erforderlichen Kenngrößen, werden die Ergebnisse bezüglich der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen im letzten Abschnitt vorgestellt und mechanistisch diskutiert.

---

### 3.1 Experimentelles

---

---

#### 3.1.1 Kinetikapparatur für stationäre und transiente Messungen

---

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen wurden an einer für kontinuierliche Betriebsweisen konzipierten Kinetikapparatur mit Rohrreaktor und Online-Massenspektrometer zur Gasphasenanalyse durchgeführt. Diese erstmals von Böhling in Betrieb genommene Anlage erlaubt eine schnelle Änderung der Reaktionsbedingungen unter Erhalt des Gesamtvolumenstroms und ohne Druckstöße, wie beispielsweise den abrupten Austausch von zwei Substraten oder eine konstante Temperaturänderung [Böh1997]. Die Apparatur wurde bereits in zahlreichen Arbeiten verwendet und ist dort hinlänglich beschrieben [z. B. Böh1999, Kam2007a, Jek2012a]. In Abhängigkeit der Reaktionssysteme und der mechanistischen Fragestellungen wurde sie im Laufe der Jahre hinweg an die jeweiligen

---

experimentellen Anforderungen adaptiert. Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung kann Abbildung 3.1 entnommen werden. Im Folgenden wird eine Übersicht über die wesentlichen funktionalen Abschnitte – Gasdosierung, Reaktor und Ofen sowie Analytik – gegeben.

### Gasdosierung

Die Versorgung der Anlage mit den Gasen Helium, Sauerstoff ( $^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{18}\text{O}_2$ ), Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erfolgt aus handelsüblichen Gasflaschen über sechs Massendurchflussregler (Firma Bronkhorst) und einen Schwebekörperdurchflussmesser. Eine Vielzahl an Absperrhähnen sowie Drei- und Vierwegehähnen ermöglicht eine flexible und für die jeweiligen Versuchsbedingungen erforderliche Kombination an Gasen. Die bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten Methacrolein, Methacrylsäure, Essigsäure, Acrolein und Acrylsäure werden über zweistufige Sättigung eines Heliumtränergasstroms eingespeist. Die Konzentration an organischer Substanz kann dabei in Abhängigkeit des Heliumvolumenstroms und der Sättigertemperaturen variiert werden. Tabelle 9.3 des Anhangs fasst die für die verschiedenen Betriebsbedingungen gewählten Einstellungen zusammen. Die Dosierung von Wasser ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) erfolgt über katalytische Totaloxidation von Wasserstoff an einem auf Aluminiumoxid geträgerten Platinkatalysator (1,1 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Pt, Shimadzu Corporation) bei 280 °C. Die Reaktion verläuft mit einem Umsatzgrad von 100 %, entsprechend wird der Volumenstrom an Wasser mittels stöchiometrischer Dosierung von Wasserstoff und Sauerstoff über die anlageninternen Massendurchflussregler eingestellt.

Zur Dosierung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im Rahmen der Isotopenaustauschexperimente wird auf den Einsatz einer im Arbeitskreis entwickelten Doppelspritzenpumpe zurückgegriffen. Über einen Schrittmotor werden kleinste Mengen ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  mL pro Schritt) an  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  aus zwei parallel angeordneten Kolben auf je eine von Helium durchströmte temperierte Metallfritte gedrückt. Das dort kontinuierlich verdampfte Wasser wird von den Trägergasströmen in Richtung eines Vierwegehahns gefördert, an dem entweder  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  oder  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  dem Reaktorfeed zugemischt wird. Eine detaillierte Beschreibung der Spritzenpumpe befindet sich z. B. in der Dissertation von Endres [End2009].

### Reaktor und Ofen

Als Reaktor dient ein U-Rohr aus Quarzglas (Innendurchmesser 4 mm, Wandstärke 1 mm) in dem der pulverförmige Katalysator zwischen zwei Quarzwollestopfen fixiert wird. Der Reaktor

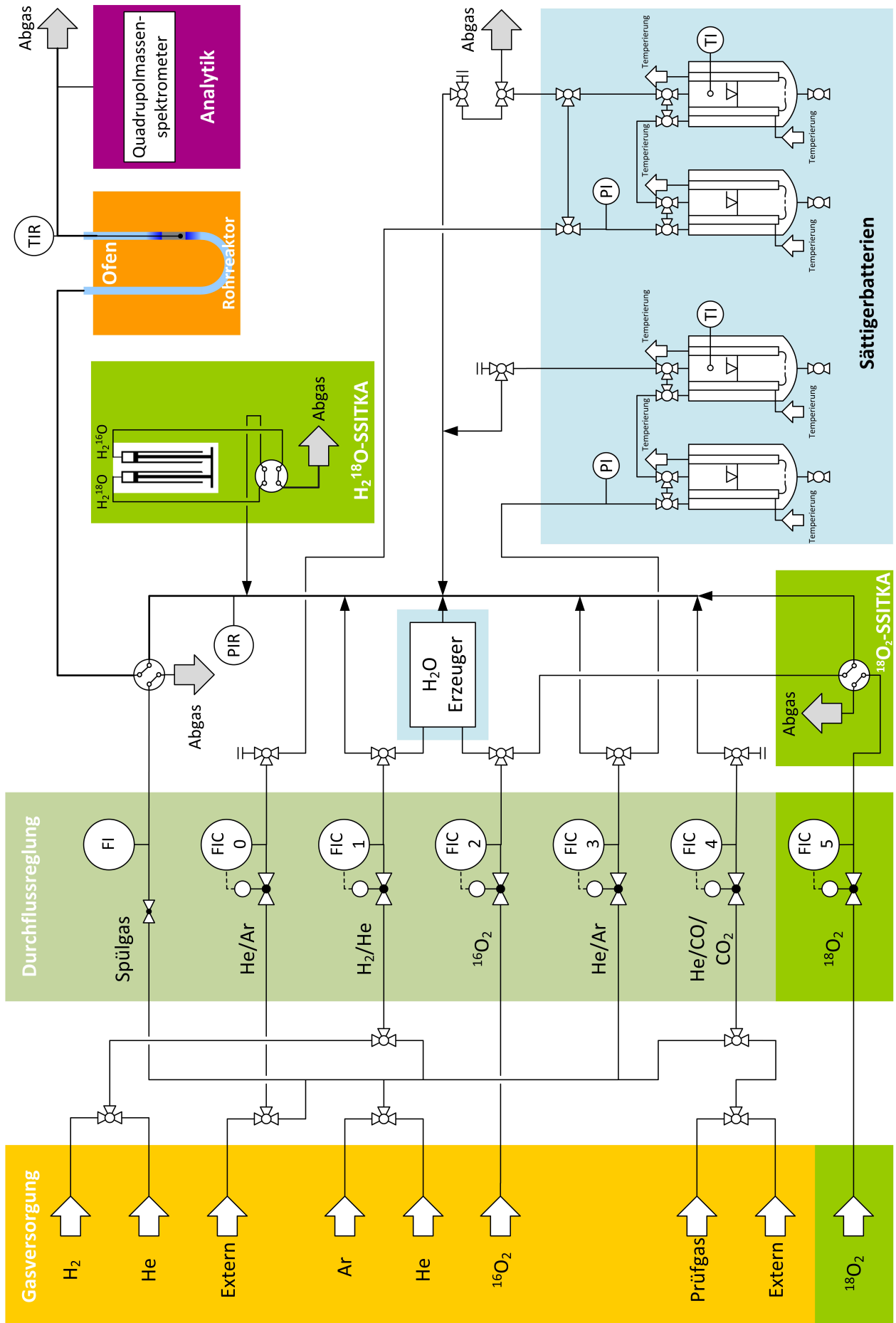


Abbildung 3.1: Fließschema der Kinetikapparatur mit Rohrreaktor zur Durchführung der stationären und transienten Experimente.

---

befindet sich in einem elektrisch beheizten Umluftofen dessen Aufbau den Angaben von Endres und Kampe entspricht [Kam2007b, End2009]. Zur Aufzeichnung der Reaktionstemperatur wird die Katalysatorschüttung mit einem Typ K-Thermoelement versehen.

Massendurchflussregler, Ofen, Ventile und Begleitheizungen sind über einen A/D-D/A-Wandler und eine entsprechende Schnittstelle mit einem Steuer-PC verbunden. Eine auf Visual Designer<sup>®</sup> basierende Software ermöglicht die Ansteuerung aller relevanten Komponenten und erlaubt einen weitestgehend automatisierten Messablauf [Ott2004].

## Analytik

Ein Teil des den Reaktor verlassenden Gasstroms wird zur Online-Analyse einem Quadrupol-Massenspektrometer (Typ Gam400, Firma InProcess Instruments) zugeführt. Es verfügt über eine bis 200 °C beheizbare Einlasskapillare aus Quarzglas (Durchmesser: 150 µm, Länge: 1 m), eine Crossbeam-Ionenquelle für Elektronenstoßionisation (Ionisierungsenergie: 70 eV) und einen SEV-Detektor. Die Steuerung des Massenspektrometers und die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software QuadStar 32-bit<sup>®</sup>, die über eine RS-232-Schnittstelle mit dem Quadrupol-Conroller kommuniziert [Qua2003].

---

### 3.1.2 Eingesetzte Materialien

---

Zur Durchführung der kinetischen Untersuchungen an der Mikroreaktionsapparatur wurden jeweils über Molsieb (4 Å, 4 bis 8 Mesh, Acros) getrocknetes und mit Phenothiazin (Merck-Suchard) stabilisiertes Methacrolein (BASF SE), Acrolein (Sigma Aldrich), Methacrylsäure (Acros Organics) und Acrylsäure (BASF SE) verwendet. Weiterhin wurden Sauerstoff (4.5, Messer Griesheim), Wasserstoff (5.0, Westfalen), Kohlenmonoxid (Prüfgas: 4,0 Vol.-% in He, Westfalen), Kohlendioxid (Prüfgas: 4,03 Vol.-% in He, Westfalen) und Essigsäure (Sigma Aldrich) eingesetzt. Bei allen Messungen diente Helium (4.6, Messer Griesheim) als Trägergas. Für die Isotopenaustauschexperimente standen zusätzlich <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (≥97 %, Sigma Aldrich), H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (≥97 %, Sigma Aldrich) und der hauseigenen Entsalzungsanlage entnommenes und bidestilliertes Wasser zur Verfügung. Die Oxidation von Wasserstoff zur Erzeugung von Wasser wird an einem kommerziell erhältlichen Platinkatalysator auf Aluminiumoxid (0,5 Massen-% Pt auf 5/64" Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln, Shimadzu Corp.) durchgeführt.

---

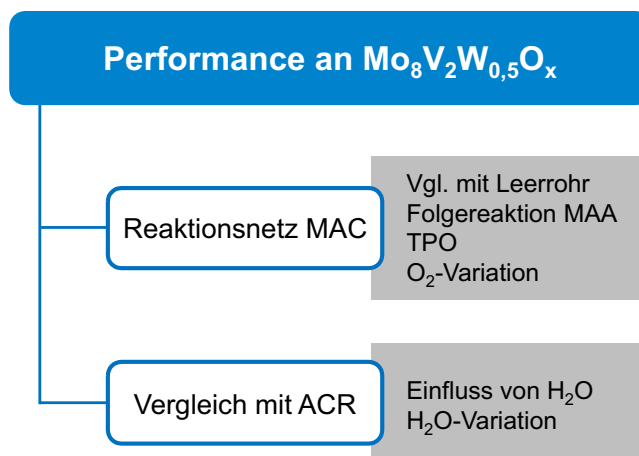
Die kinetischen Experimente erfolgten an einem Mo/V/W-Mischoxidkatalysator der formalen Stöchiometrie  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Dieser wurde gemäß der Literaturvorschrift wie folgt präpariert [Jek2012a, DE2012]: Ammoniumheptamolybdat (11,322 g, 64 mmol, Fluka) und Ammoniummetawolframat (1,096 g, 4 mmol, Sigma Aldrich) wurden in 120 mL Wasser gelöst und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde in 120 mL Wasser gelöstes Vanadylsulfat-Hydrat (4,173 g, 16 mmol, Fisher Scientific) zugetropft und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefblaue Reaktionslösung wurde mittels verdünnter Schwefelsäure (ca. 6 mL) auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt und in einen Autoklaven (Beschreibung s. [Jek2012a, DE2012]) überführt. Unter Rühren wurde mit  $5 \text{ K min}^{-1}$  auf  $175^\circ\text{C}$  aufgeheizt und diese Temperatur für 24 h gehalten. Nach Abkühlen wurde das Rohprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 120 mL einer 0,4 M Oxalsäurelösung aufgenommen. Die Suspension wurde für 1 h bei  $80-90^\circ\text{C}$  gerührt, der auberginefarbene Feststoff anschließend abfiltriert und erneut mit Wasser gewaschen. Der Präkursor wurde über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet, in einem Achatmörser zerrieben und danach zur Überführung in die katalytisch aktive Spezies unter Stickstoff an einer im Arbeitskreis vorhandenen Kalzinierapparatur (Beschreibung s. [Kun2003], [Jek2012a]) thermisch behandelt. Hierfür wurde unter Stickstoff ( $90 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)) ausgehend von Raumtemperatur mit  $2 \text{ K min}^{-1}$  auf  $500^\circ\text{C}$  aufgeheizt und diese Temperatur für 120 min gehalten. Die verwendeten Regelparameter und die Programmierung der Ofensteuerung können dem Anhang entnommen werden. Nach Abkühlen erhielt man 4,968 g eines blauschwarzen Pulvers mit der formalen Stöchiometrie  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Die mittels Stickstoffphysisorption ermittelte BET-Oberfläche des auf diese Weise dargestellten Mischoxids beträgt  $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

---

### 3.1.3 Versuchsdurchführung

---

Die katalytische Performance des Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei der Oxidation von Methacrolein bzw. Acrolein wurde mittels temperaturprogrammierter Reaktionen (kurz: TP-Reaktionen) analysiert. Aus den Verläufen der Volumenanteile lassen sich die reaktionstechnischen Kenngrößen Umsatz, Ausbeute und Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur ermitteln. Unter Variation der bei den TP-Reaktion herrschenden Reaktionsbedingungen, beispielsweise der Veränderung des Wasseranteils im Feedgas, sollen mechanistische Rückschlüsse und etwaige Unterschiede bei der Oxidation der beiden Aldehyde abgeleitet werden (Abbildung 3.2).

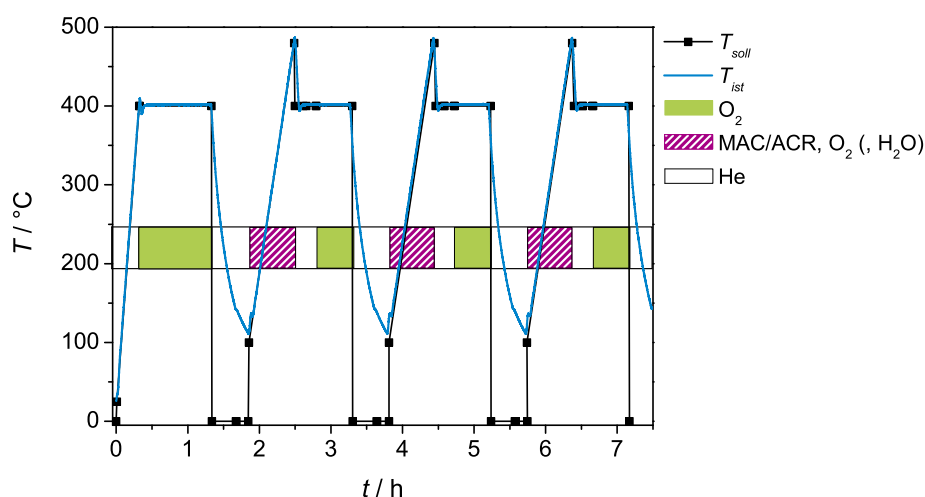


**Abbildung 3.2:** Schematische Übersicht über das experimentelle Vorgehen bei den durchgeführten TP-Reaktionen.

Sofern nicht anders angegeben, wurden für jede Messung 50 mg des hydrothermalpräparierten Modellkatalysators  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  zwischen zwei Quarzwollestopfen in einem U-Rohr-Reaktor fixiert und in die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Kinetikapparatur eingebracht. Der Gesamtvolumenstrom betrug während eines Experiments stets  $20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP). Als Spül- und Inertgas wurde Helium verwendet. Das während einer TP-Reaktion durchlaufene Temperaturprogramm kann Abbildung 3.3 entnommen werden. Zunächst wurde der Katalysator für eine Stunde bei  $400^\circ\text{C}$  unter 10 Vol.-% Sauerstoff vorbehandelt, um einen einheitlichen und reproduzierbaren Oxidationsgrad der Oberfläche zu gewährleisten. Anschließend wurde unter Helium auf etwa  $140^\circ\text{C}$  abgekühlt. Auf eine zehnminütigen Vorlaufphase folgte die TP-Reaktion, bei der unter Reaktionsgas (5 Vol.-% Methacrolein oder Acrolein, 10 Vol.-% Sauerstoff, optional 7 Vol.-% Wasser) mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $480^\circ\text{C}$  aufgeheizt wurde. Dem schloss sich eine kurze Spülphase mit Helium und eine 30-minütige Reoxidation bei  $400^\circ\text{C}$  unter 10 Vol.-% Sauerstoff an. Der Zyklus, bestehend aus TP-Reaktion und Reoxidation, wurde insgesamt drei Mal durchlaufen, um das Einfahrverhalten des Katalysators und Alterungsprozesse abzubilden.

In Abhängigkeit der Fragestellung wurde die Zusammensetzung des bei der TP-Reaktion anwesenden Reaktionsgases variiert. Zur Untersuchung des **Wassereinflusses** wurde wie folgt vorgegangen: der Katalysator wurde zunächst dem beschriebenen Prozedere unterworfen. An die letzte Abkühlphase schlossen sich sechs TP-Reaktionen an, bei denen der Feed aus 5 Vol.-% Methacrolein bzw. Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff zusätzlich mit 1, 2, 4, 7, 14 und 20 Vol.-% Wasser versetzt wurde. Vor der TP-Reaktion mit 1 Vol.-% Wasser wurde das Reaktionsgas für zwei Stunden bei  $150^\circ\text{C}$  bis zur Stationarität über den Katalysator geleitet. Bei den höheren





**Abbildung 3.3:** Temperaturprogramm eines TP-Reaktionsexperiments. Auf eine einstündige Voroxidation folgen drei Zyklen bestehend aus einer TP-Reaktion bis 480 °C und anschließender 30-minütiger Reoxidation bei 400 °C.

Konzentrationen waren kürzere Zeiträume ausreichend.

Innerhalb eines **TPO-Experiments** folgte auf die letzte der drei TP-Reaktionen (vgl. Abbildung 3.3) anstelle der 30-minütigen isothermen Reoxidation bei 400 °C eine temperaturprogrammierte Oxidation (kurz: TPO) unter 10 Vol.-% O<sub>2</sub> mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>. Daran schloss sich eine weitere TP-Reaktion mit Methacrolein und Sauerstoff an.

Im Zuge der Untersuchung des **Einflusses des Sauerstoffanteils** bei der Oxidation von Methacrolein wurden im Anschluss an die letzte Abkühlphase drei TP-Reaktionen mit 5 Vol.-% Methacrolein, optional 7 Vol.-% Wasser und 11, 12 und 13 Vol.-% Sauerstoff durchgeführt. Die Abkühl- und Reoxidationsphasen der Wasser- und Sauerstoffvariationen entsprachen jeweils dem in Abbildung 3.3 beschriebenen Verlauf.

Weiterhin wurde der Katalysator einer **TP-Reaktion mit Methacrylsäure** unterworfen. Hierfür wurde das Mischoxid gemäß der obigen Vorgehensweise für eine Stunde bei 400 °C unter 10 Vol.-% Sauerstoff voroxidiert. Anschließend wurde unter Helium auf 160 °C abgekühlt und in einem zehnminütigen Vorlauf das Feedgemisch über den Katalysator dosiert. Darauf folgte die TP-Reaktion bis 480 °C mit 2,5 Vol.-% Methacrylsäure und 10 Vol.-% Sauerstoff.

### 3.1.4 Datenerfassung

Die *Online*-Analyse des den Reaktor verlassenden Gasstroms erfordert nicht nur, dass diese schnell erfolgt, sondern auch, dass mehrere Komponenten simultan erfasst werden. Die

Aufnahme eines vollständigen Spektrums von z. B. 0-100 amu und die Umrechnung der ermittelten Ionenströme in Konzentrationen wäre zu zeitintensiv, um die schnelle Antwort eines temperaturprogrammierten oder Isotopenaustauschexperiments wiedergeben zu können. Aus diesem Grund wird die Messung im so genannten *Multiple Component Detection*-Modus (kurz: MCD-Modus) durchgeführt, in dem nur die Peakhöhen von zuvor in einer Messmatrix definierten Masse-zu-Ladungs (kurz:  $m/z$ )-Verhältnissen erfasst werden.

Für die Partialoxidation von Acrolein konnte in zahlreichen Vorarbeiten gezeigt werden, dass das Reaktionssystem durch Acrolein, Acrylsäure, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Wasser ausreichend beschrieben wird. Weitere Nebenprodukte entstehen unter den betrachteten Reaktionsbedingungen lediglich in kleinsten Mengen und können vernachlässigt werden [Kun2003, Kam2007, End2009, Jek2012a]. Für die Umsetzung von Methacrolein muss neben Methacrylsäure, Sauerstoff und den Totaloxidationsprodukten zusätzlich Essigsäure berücksichtigt werden [Böh1997, Böh2000]. Bedingt durch die chemische Ähnlichkeit bzw. die gleichen funktionellen Gruppen, können verschiedene Substanzen Fragmente mit gleichen  $m/z$ -Verhältnissen besitzen. Um dennoch eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten, können der Software Quadstar<sup>®</sup> pro zu detektierender Komponente bis zu 24 Fragmentationen vorgegeben werden. Deren Gewichtung zueinander wird in Form eines während einer Kalibrierung ermittelten Faktors ( $CF_x$ ) festgelegt. Alle Kalibrierfaktoren sind in einer softwareinternen Bibliothek hinterlegt und werden im Falle einer Messung im MCD-Modus automatisch aufgerufen. Zur besseren Erläuterung sei beispielhaft  $m/z = 28$  herausgegriffen, auf dem sowohl Methacrolein und Methacrylsäure als auch Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Essigsäure Fragmente aufweisen. Der gemessene Ionenstrom  $I_{28}$  setzt sich formal aus der Summe aller Teilionenströme zusammen (Gleichung 3.1) und ist linear abhängig von den Konzentrationen in der Gasphase [Qua2003].

$$I_{28} = I_{28,MAC} + I_{28,MAA} + I_{28,AcOH} + I_{28,CO} + I_{28,CO_2} \quad (3.1)$$

Um Druckschwankungen im System auszugleichen, werden die Ionenströme nicht direkt in Gasvolumenanteile umgerechnet, sondern auf den eines Standardgases, im vorliegenden Fall Helium, bezogen. Damit ergibt sich der folgende Zusammenhang:

---


$$\frac{I_{28}}{I_{He}} = \frac{CF_{28,MAC} \varphi_{MAC} + CF_{28,MAA} \varphi_{MAA} + CF_{28,AcOH} \varphi_{AcOH} + CF_{28,CO} \varphi_{CO} + CF_{28,CO_2} \varphi_{CO_2}}{CF_{4,He} \varphi_{He}} \quad (3.2)$$

Für alle anderen in der Messmatrix zugewiesenen Massen gilt dies analog. Der Kalibrierfaktor  $CF_{4,He}$  des Standardgases Helium ist stets eins. Ein vollständiger Messdurchlauf über alle definierten  $m z^{-1}$ -Verhältnisse liefert ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem das computergestützt nach den einzelnen Volumenanteilen aufgelöst wird. Da die Anzahl der Gleichungen die der Variablen übersteigt, ist das System überdefiniert und besitzt keine analytisch eindeutige Lösung. Abhilfe schafft das von der Software Quadstar<sup>®</sup> angewandte Eliminationsverfahren nach Givens, bei dem die Gleichungen nach einer Methode des kleinsten Fehlerquadrats aufgelöst werden [Qua2003]. Im Ergebnis werden die Volumenanteile in % ausgegeben. Die für die temperaturprogrammierten Reaktionen verwendeten Messmatrizen der Oxidationen von Methacrolein und Acrolein können den Tabellen 9.6 und 9.7 des Anhangs entnommen werden.

---

### 3.1.5 Auswertung

---

Für die Bestimmung der Kenngrößen Umsatz, Ausbeute und Selektivität muss berücksichtigt werden, dass die betrachteten Partial- und Totaloxidationen nicht volumenkonstant verlaufen. Da sich die Ausgabe der Messdaten jedoch auf die Volumenanteile und nicht auf die Stoffmengenströme der Reaktanten bezieht, ist die Einführung eines Korrekturfaktors  $F$  (Gleichung 3.3) erforderlich.

$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}} \quad (3.3)$$

$\dot{V}_{ges}^{ein}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang

$\dot{V}_{ges}^{aus}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktorausgang

Der Stoffmengenstrom des Inertgases Helium ist über die Reaktion hinweg konstant. Unter Berücksichtigung der Beziehung  $\dot{V}_{He} = \varphi_{He} \dot{V}_{ges}$  ergibt sich der Volumenkorrekturfaktor zu:

$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus} \varphi_{He}^{ein}}{\dot{V}_{ges}^{ein} \varphi_{He}^{aus}} = \frac{\varphi_{He}^{ein}}{\varphi_{He}^{aus}} \quad (3.4)$$

$\varphi_i^{ein}$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Eingangsvolumenstrom

$\varphi_i^{aus}$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Ausgangsvolumenstrom

Aus den Volumenanteilen können die Kenngrößen Umsatz  $U_i$ , Ausbeute  $A_i$  und Selektivität  $S_i$  für die Oxidation von Methacrolein (Gleichungen 3.5 bis 3.7) bzw. Acrolein (Gleichungen 3.8 bis 3.10) wie folgt ermittelt werden:

$$U_{MAC} = 1 - \frac{\varphi_{MAC}^{aus}}{\varphi_{MAC}^{ein}} F \quad (3.5)$$

$$A_{MAA} = \frac{\varphi_{MAA}^{aus} F - \varphi_{MAA}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein}}, \quad A_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad (3.6)$$

$$S_{MAA} = \frac{\varphi_{MAA}^{aus} F - \varphi_{MAA}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus} F}, \quad S_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus} F} \quad (3.7)$$

$$U_{ACR} = 1 - \frac{\varphi_{ACR}^{aus}}{\varphi_{ACR}^{ein}} F \quad (3.8)$$

$$A_{AA} = \frac{\varphi_{AA}^{aus} F - \varphi_{AA}^{ein}}{\varphi_{ACR}^{ein}} \quad (3.9)$$

$$S_{AA} = \frac{\varphi_{AA}^{aus} F - \varphi_{AA}^{ein}}{\varphi_{ACR}^{ein} - \varphi_{ACR}^{aus} F} \quad (3.10)$$

Die Volumenanteile der Gase am Reaktoreingang werden innerhalb der TP-Experimente aus dem arithmetischen Mittel über etwa 40 Messpunkte, bei denen weder Partial- noch Totaloxidationen erfolgen, bezogen. Dies entspricht in der Regel den Temperaturen bis zu 140 °C. Für den direkten Aktivitätsvergleich des Mischoxids gegenüber Methacrolein und Acrolein werden die jeweiligen umgesetzten Stoffmengen betrachtet (Gleichungen 3.11 und 3.12):

$$\dot{n}_{MAC,umgesetzt} = \frac{p\dot{V}_{ges}^{ein}}{RT}(\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus}F) \quad (3.11)$$

$$\dot{n}_{ACR,umgesetzt} = \frac{p\dot{V}_{ges}^{ein}}{RT}(\varphi_{ACR}^{ein} - \varphi_{ACR}^{aus}F) \quad (3.12)$$

Die Elementbilanzen über Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff berechnen sich unter Einbeziehung des Volumenkorrekturfaktors für die Umsetzung von Methacrolein gemäß den Gleichungen 3.13 bis 3.15, für die Oxidation von Acrolein den Gleichungen 3.16 bis 3.18. Sie liefern einerseits eine Aussage über die Qualität der Messung, andererseits kann die Ursache einer von eins abweichenden Bilanz beispielsweise auch in einer Verkokung der Katalysatoroberfläche, der Adsorption von Reaktanten oder nicht erfasster gasförmiger Komponenten begründet liegen.

$$EB_C = \frac{(4\varphi_{MAC}^{aus} + 4\varphi_{MAA}^{aus} + 2\varphi_{AcOH}^{aus} + \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus})F}{4\varphi_{MAC}^{ein} + 4\varphi_{MAA}^{ein} + 2\varphi_{AcOH}^{ein} + \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein}} \quad (3.13)$$

$$EB_O = \frac{(\varphi_{MAC}^{aus} + 2\varphi_{MAA}^{aus} + 2\varphi_{AcOH}^{aus} + 2\varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus} + \varphi_{H_2O}^{aus} + 2\varphi_{O_2}^{aus})F}{\varphi_{MAC}^{ein} + 2\varphi_{MAA}^{ein} + 2\varphi_{AcOH}^{ein} + 2\varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein} + \varphi_{H_2O}^{ein} + 2\varphi_{O_2}^{ein}} \quad (3.14)$$

$$EB_H = \frac{(6\varphi_{MAC}^{aus} + 6\varphi_{MAA}^{aus} + 4\varphi_{AcOH}^{aus} + 2\varphi_{H_2O}^{aus} + 2\varphi_{H_2}^{aus})F}{6\varphi_{MAC}^{ein} + 6\varphi_{MAA}^{ein} + 4\varphi_{AcOH}^{ein} + 2\varphi_{H_2O}^{ein} + 2\varphi_{H_2}^{ein}} \quad (3.15)$$

$$EB_C = \frac{(3\varphi_{ACR}^{aus} + 3\varphi_{AA}^{aus} + \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus})F}{3\varphi_{ACR}^{ein} + 3\varphi_{AA}^{ein} + \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein}} \quad (3.16)$$

$$EB_O = \frac{(\varphi_{ACR}^{aus} + 2\varphi_{AA}^{aus} + 2\varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus} + \varphi_{H_2O}^{aus} + 2\varphi_{O_2}^{aus})F}{\varphi_{ACR}^{ein} + 2\varphi_{AA}^{ein} + 2\varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein} + \varphi_{H_2O}^{ein} + 2\varphi_{O_2}^{ein}} \quad (3.17)$$

$$EB_H = \frac{(4\varphi_{ACR}^{aus} + 4\varphi_{AA}^{aus} + 2\varphi_{H_2O}^{aus} + 2\varphi_{H_2}^{aus})F}{4\varphi_{ACR}^{ein} + 4\varphi_{AA}^{ein} + 2\varphi_{H_2O}^{ein} + 2\varphi_{H_2}^{ein}} \quad (3.18)$$

---

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

---

Temperaturprogrammierte Reaktionen sind eine geeignete Methode zur Charakterisierung der katalytischen Performance von Mischoxiden bei der Partialoxidation von Methacrolein (MAC) und Acrolein (ACR). Die dabei generierten Verläufe von Umsatz, Ausbeute und Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur erlauben einen Vergleich verschiedener Reaktionsbedingungen und liefern aufgrund der zyklischen Fahrweise, wie sie in Kapitel 3.1.3 beschrieben ist, eine Aussage über die thermische Stabilität des Katalysators.

Im Fokus des ersten Abschnitts steht die Formulierung eines Reaktionsnetzes für die Methacrolein-Oxidation an  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$ . Dabei werden sowohl Referenzexperimente mit Methacrolein und Methacrylsäure (MAA) im Leerrohr als auch eine TP-Reaktion mit Methacrylsäure an dem Katalysator berücksichtigt. Des Weiteren werden der Einfluss des Wassers und des Sauerstoffanteils auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität diskutiert. Dieses Kapitel schließt mit einem Vergleich zwischen den Partialoxidationen von Methacrolein und Acrolein. Anhand der mit beiden Aldehyden durchgeführten TP-Reaktionen unter Variation der Wasserkonzentration wird die Übertragbarkeit der grundlegenden mechanistischen Konzepte überprüft und erörtert.

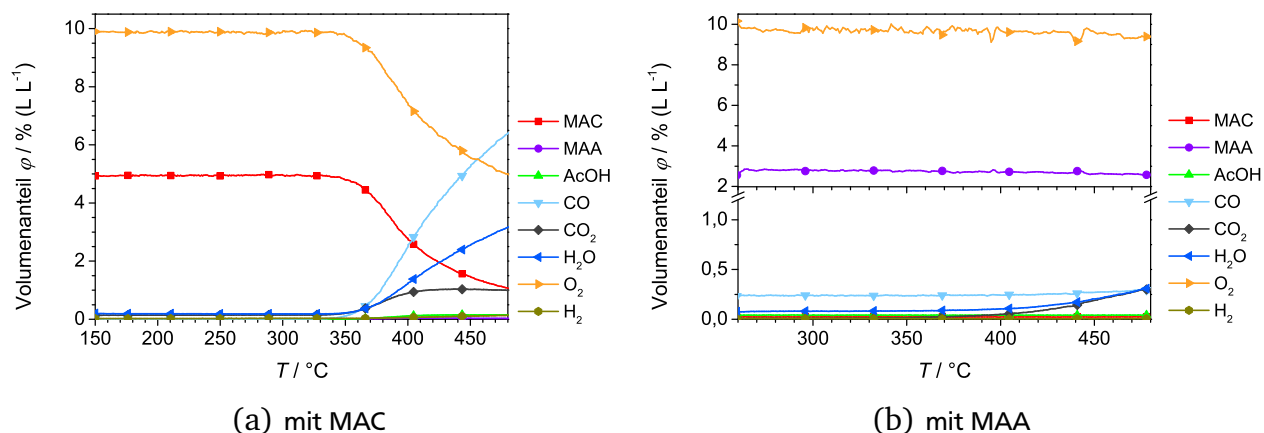
---

### 3.2.1 TP-Reaktionen im Leerrohr

---

Die Blindmessungen im leeren Rohrreaktor (Abbildung 3.4) zeigen, dass die Gasphasenoxidation von Methacrolein bei ca. 340 °C und die von Methacrylsäure bei ca. 400 °C einsetzt. Als Reaktionsprodukte entstehen ausschließlich CO, CO<sub>2</sub> und Wasser, es erfolgt keine Partialoxidation zu Methacrylsäure bzw. Essigsäure. Der maximale Methacrolein-Umsatz beträgt bei 480 °C 78 %, der von Methacrylsäure lediglich 5 %. Es ist demnach davon auszugehen, dass

die TP-Reaktionen am Katalysator ab etwa 340 °C von der Reaktion in der Gasphase begleitet werden.

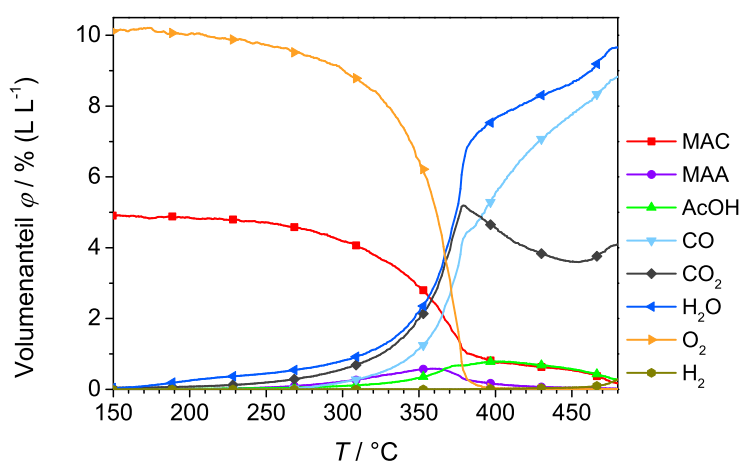


**Abbildung 3.4:** TP-Reaktionen mit 4,9 Vol.-% MAC (links) bzw. 2,8 Vol.-% MAA (rechts) und jeweils 9,8 Vol.-% O<sub>2</sub> im Leerrohr. Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Visualisierung ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### 3.2.2 TP-Reaktionen mit MAC und MAA

Im Gegensatz zu der TP-Reaktion im Leerrohr setzt der Methacrolein-Umsatz an dem Misch-oxid Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bereits bei etwa 240 °C ein (Abbildung 3.5). Die Methacrylsäure-Bildung wird auch bei Temperaturen unterhalb 250 °C von der Totaloxidation zu CO<sub>2</sub> begleitet. Ab etwa 260 °C entstehen als weitere Nebenprodukte CO und Essigsäure. Ab 375 °C ist der zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht, was mit einer veränderten Steigung der Konzentrationsverläufe einhergeht. Weiterhin wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Methacrolein-Vollumsatz erreicht.

Aus der Reaktionsgleichung der Methacrolein-Totaloxidation ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + (2x+1) \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_x + 3 \text{H}_2\text{O}$ ) leitet sich ein Produktverhältnis H<sub>2</sub>O zu CO<sub>x</sub> von 0,75 ab. Der Vergleich mit den Volumenanteilen zeigt jedoch, dass Wasser vor allem im unteren Temperaturbereich stets im Überschuss vorliegt. Dies kann ein erster Hinweis dafür sein, dass sich Kohlenstoffdeposite auf der Katalysatoroberfläche ausbilden.

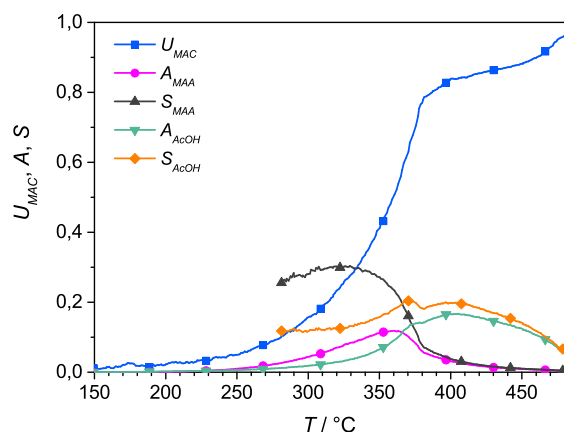


**Abbildung 3.5:** Volumenanteile der 3. TP-Reaktion mit 5 Vol.-% MAC und 10 Vol.-% O<sub>2</sub> an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges}=20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

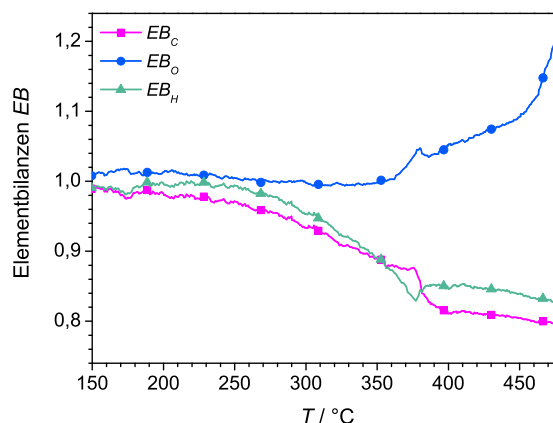
### Aktivität, Selektivität und Elementbilanzen

Die dem Verlauf der Volumenanteile entsprechenden Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten und Elementbilanzen können Abbildung 3.6 entnommen werden. Allgemein gilt, dass die errechneten Selektivitäten bei niedrigen Umsätze stark fehlerbehaftet sind, da die herangezogenen Produktkonzentrationen sehr klein sind. Aufgrund dessen werden die Selektivitäten nachfolgend erst ab Erreichen eines Umsatzes von 10 % dargestellt. Die maximale Selektivität zu Methacrylsäure beträgt 30 % und wird bei einem Umsatz von 27 % bei 328 °C durchlaufen. Die Elementbilanzen sind, insofern Sauerstoff im Überschuss bzw. stöchiometrisch dosiert wird, akzeptabel. Für Sauerstoff beträgt die Wiederfindung bis zu dieser Temperatur (ca. 370 °C) 100 %, demnach werden alle oxygenierten Spezies erfasst. Die C- und H-Bilanzen nehmen simultan mit steigender Temperatur leicht ab, was auf möglicherweise unberücksichtigte Kohlenwasserstoffabbaufragmente, aber auch auf die Entstehung von Coke auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. Bei  $S_{MAA,max}$  liegen  $EB_C$  bzw.  $EB_H$  bei 91 % bzw. 92 %, die TP-Reaktionen sind folglich geeignet, die katalytische Performance des Mischoxids zu beschreiben. Der Verlauf der in Abbildung 3.6 beschriebenen Bilanzen ist exemplarisch für alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die einzelne Darstellung dieser verzichtet.





(a)  $U, A, S$

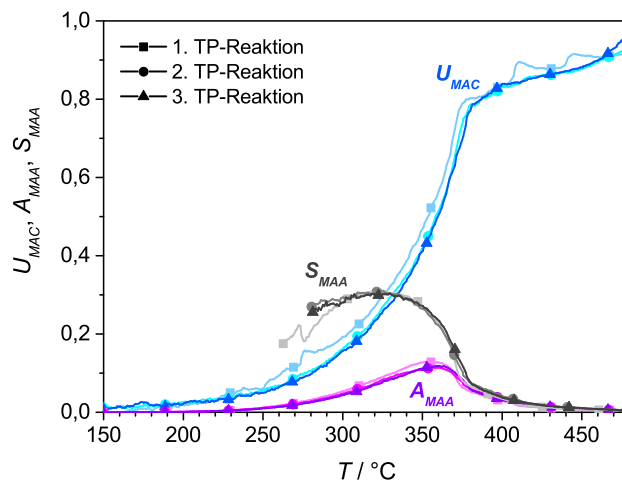


(b)  $EB$

**Abbildung 3.6:** Umsatz, Ausbeute und Selektivität (links) bzw. Elementbilanzen (rechts) der 3. TP-Reaktion mit 5 Vol.-% MAC und 10 Vol.-%  $\text{O}_2$  an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### Stabilität

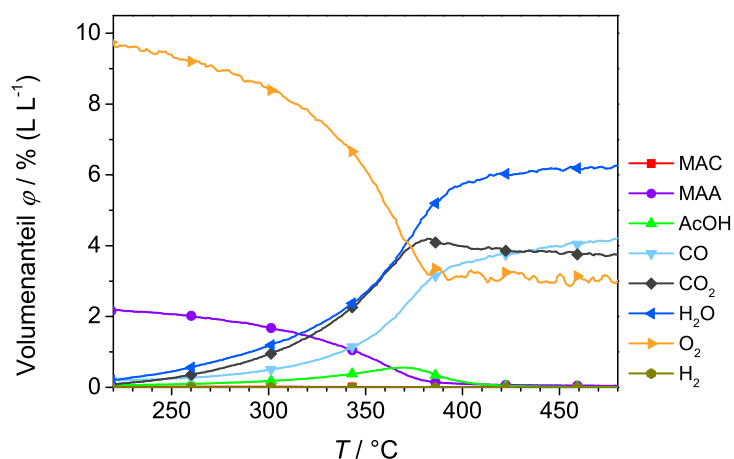
Wie Kapitel 3.1.3 erläutert, besteht ein vollständiges TP-Experiment aus einer Voroxidation und drei aufeinander folgende TP-Reaktionen mit jeweiliger Reoxidation des Katalysators. Abbildung 3.7 zeigt Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten aller dabei durchlaufenen Reaktionszyklen. Zwischen der ersten und zweiten TP-Reaktion ist eine geringfügige Desaktivierung des Mischoxids, bedingt durch Einfahrtvorgänge und Restrukturierung der Oberfläche, daran zu erkennen, dass die Umsatzkurven zu etwas höherer Temperatur verschoben sind. Darüber hinaus nimmt die Ausbeute ein wenig ab. Im weiteren Verlauf ist die katalytische Performance jedoch konstant. Sofern nicht anders erwähnt, wird deshalb die jeweils dritte TP-Reaktion zur Interpretation herangezogen. Dies gilt auch für die Experimente mit Acrolein.



**Abbildung 3.7:** Umsatz, Ausbeute und Selektivität drei aufeinander folgender TP-Reaktionen mit jeweils 5 Vol.-% MAC und 10 Vol.-% O<sub>2</sub> an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges}=20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### TP-Reaktion mit MAA

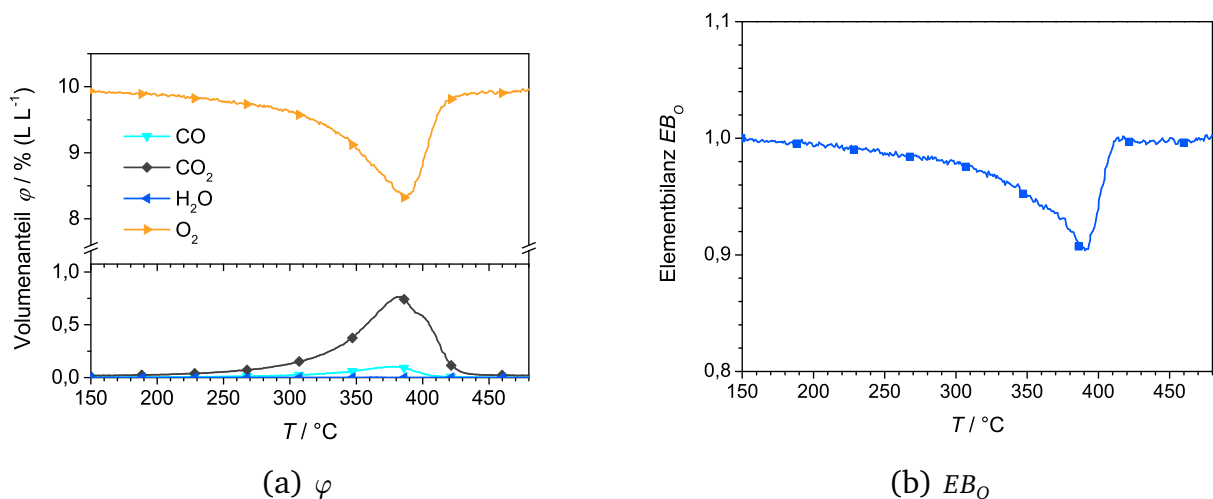
Während Methacrylsäure im Leerrohrexperiment lediglich zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt wird, entsteht an dem Mischoxid zusätzlich ab ca. 230 °C Essigsäure (Abbildung 3.8). Daraus kann geschlossen werden, dass die Partialoxidation von Methacrolein (vgl. Abbildung 3.5) von einer Folgereaktion der gebildeten Methacrylsäure begleitet wird. Es ist nicht auszuschließen, dass Methacrolein auch parallel zu Essigsäure abreagiert.



**Abbildung 3.8:** Volumenanteile der TP-Reaktion mit 2,2 Vol.-% MAA und 9,8 Vol.-% O<sub>2</sub> an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges}=20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### 3.2.3 TPO

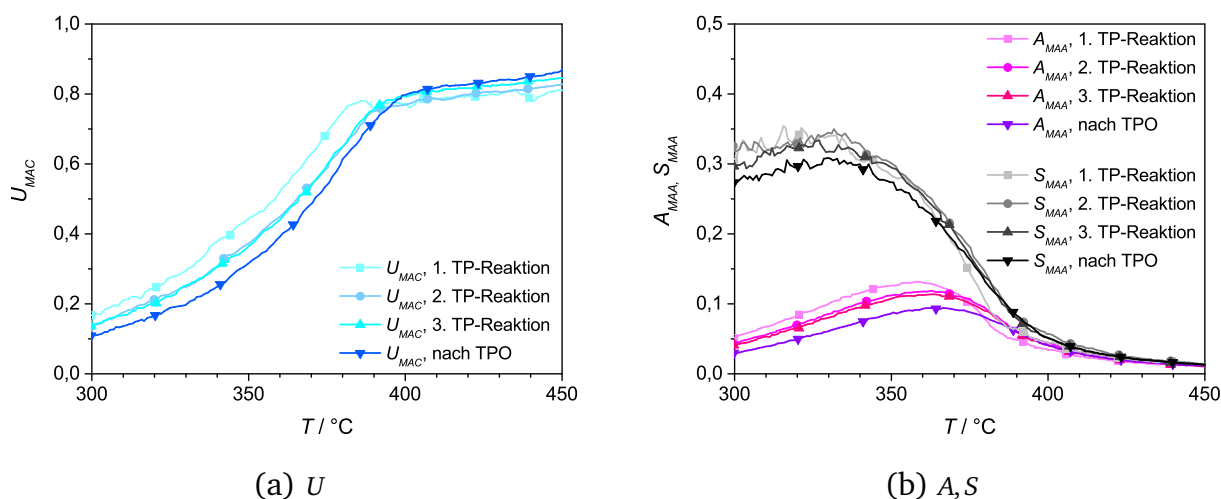
Innerhalb des TPO-Experiments wurde im Anschluss an eine TP-Reaktion an Stelle der isothermen Reoxidation bei 400 °C eine temperaturprogrammierte Oxidation unter 10 Vol.-% O<sub>2</sub> durchgeführt. Der entstehende Volumenanteile an CO<sub>2</sub> (Abbildung 3.9) weist auf einen Abbrand von an die Oberfläche gebundenen Coke-Spezies hin. Weiterhin lässt das Profil der Sauerstoff-Bilanz darauf schließen, dass die Reoxidation des Katalysators bei ca. 415 °C abgeschlossen ist, da sie ab dieser Temperatur einen Wert von eins annimmt.



**Abbildung 3.9:** TPO mit 9,9 Vol.-% O<sub>2</sub> im Anschluss an eine TP-Reaktion an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP),  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ ), links: Volumenanteile, rechts: O-Bilanz.

Umsatz, Ausbeute und Selektivität einer auf die TPO folgenden TP-Reaktion im Vergleich zu den drei TP-Reaktionen vor der TPO sind Abbildung 3.10 zu entnehmen. Der Übersichtlichkeit halber ist der Bereich zwischen 300 und 400 °C vergrößert dargestellt. Während die katalytische Performance gemäß des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Einfahrverhaltens nahezu konstant ist, verschlechtert sie sich nach der durchlaufenen TPO nochmals deutlich. So ist zum einen durch die zu höheren Temperaturen verschobene Umsatzkurve eine Aktivitätsabnahme, aber auch eine niedrigere maximale Ausbeute und Selektivität zu beobachten. Letzteres könnte darauf zurückzuführen sein, dass die integral der zur Reoxidation zur Verfügung stehende Sauerstoff-Menge einer TPO größer ist als die der 30-minütigen isothermen Reoxidation. Bedingt dadurch ist der Oxidationsgrad der Oberfläche der auf die TPO folgenden TP-Reaktion größer als in den Reaktionszyklen zuvor. Durch das erhöhte Sauerstoffangebot des Katalysators

werden Totaloxidationsprozesse begünstigt und Ausbeute sowie Selektivität zu Methacrylsäure nehmen ab. Darüber hinaus wird im Vergleich zu den isothermen Reoxidationsphasen bei 400 °C eine Temperaturspitze von 480 °C unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck durchlaufen. Dadurch können Phasenumwandlungen innerhalb des Mischoxids hervorgerufen werden, deren sich dabei ausbildenden Strukturen eine schlechtere katalytische Aktivität aufweisen.

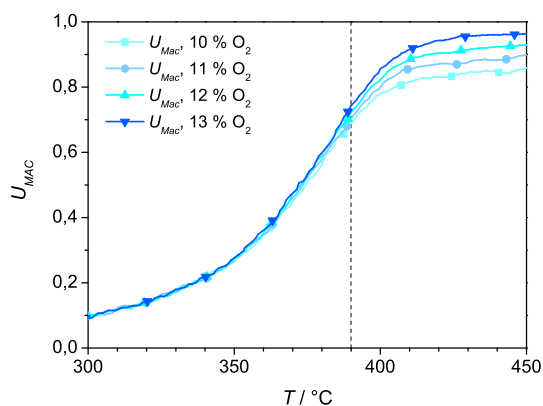


**Abbildung 3.10:** Umsatz (links) bzw. Ausbeute und Selektivität (rechts) der TP-Reaktionen vor einer TPO und danach an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  ( $\dot{V}_{ges}=20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

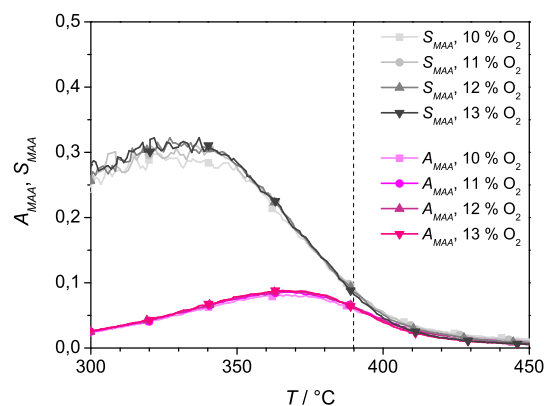
### 3.2.4 Variation des Sauerstoffanteils

Auf das TPO-Experiment (vgl. Abschnitt 3.2.3) folgten vier TP-Reaktionen innerhalb dieser der Sauerstoff-Anteil von 10 auf 13 Vol.-% erhöht wurde (Abbildung 3.11). Durch die senkrechte Linie wird die Temperatur markiert, ab der Sauerstoff innerhalb der TP-Reaktion mit 10 Vol.-%  $O_2$  unterstöchiometrisch dosiert wurde. Die Umsatzkurven zeigen ab etwa 360 °C eine mit dem Sauerstoffanteil geringfügig erhöhte Aktivität. Während Ausbeute und Selektivität zu Methacrylsäure nur wenig beeinflusst werden, wird die Essigsäurebildung etwas deutlicher begünstigt. Die Ursache hierfür könnte darin begründet liegen, dass durch das vermehrte Angebot von Sauerstoff in der Gasphase ein Teil des auf der Oberfläche entstehenden Cokes oxidiert. Dies geht zum einen mit einer leicht gesteigerten Aktivität einher, da vergleichsweise mehr Reaktionszentren zugänglich sind. Zum anderen erklärt dies die leicht erhöhte Ausbeute an Methacryl- und Essigsäure, sofern beide über das gleiche Intermediat an der Oberfläche gebildet werden. Allgemein kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung des Sauerstoffanteils einer Desaktivierung des Katalysators entgegengewirkt. Letzteres wird auch industriell

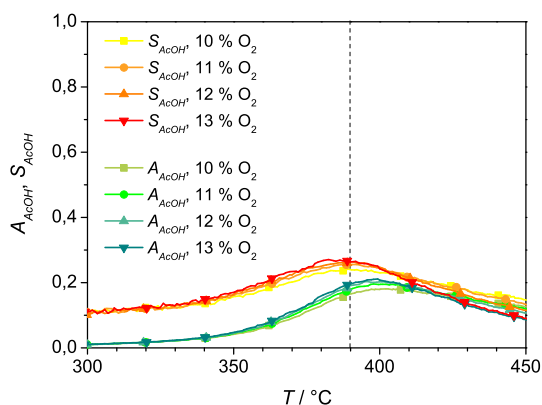
ausgenutzt, indem die Langzeitdesaktivierung durch ein Anheben des Sauerstoffpartialdrucks ausgeglichen wird [Arp2007].



(a)  $U_{MAC}$



(b)  $A_{MAA}, S_{MAA}$

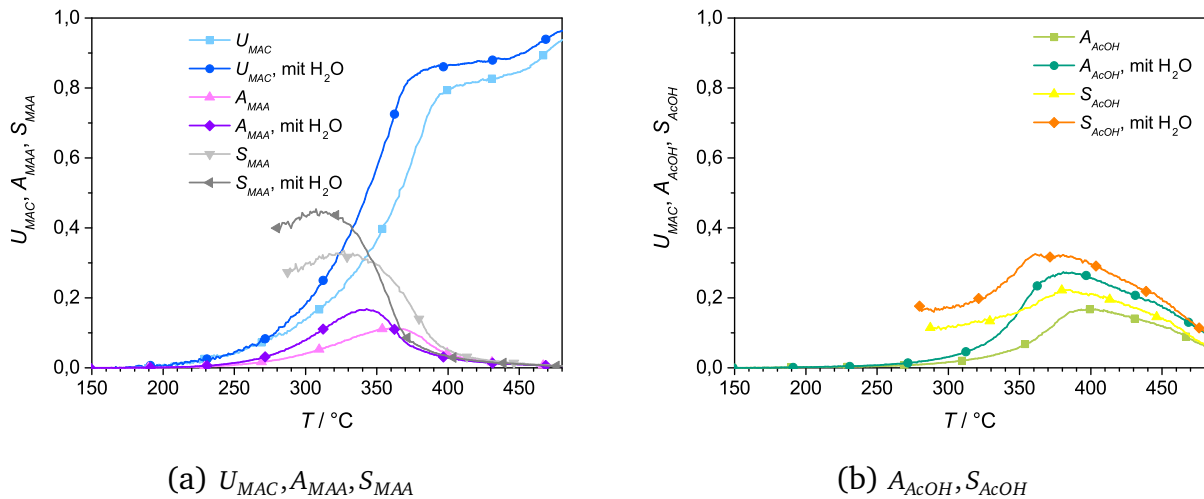


(c)  $A_{AcOH}, S_{AcOH}$

**Abbildung 3.11:** Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten der TP-Reaktionen unter Variation des  $O_2$ -Anteils an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  (4,9 Vol.-% MAC,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)). Die senkrechte Linie markiert die Temperatur, ab der  $O_2$  innerhalb der TP-Reaktion mit 10 Vol.-%  $O_2$  substöchiometrisch dosiert wird.

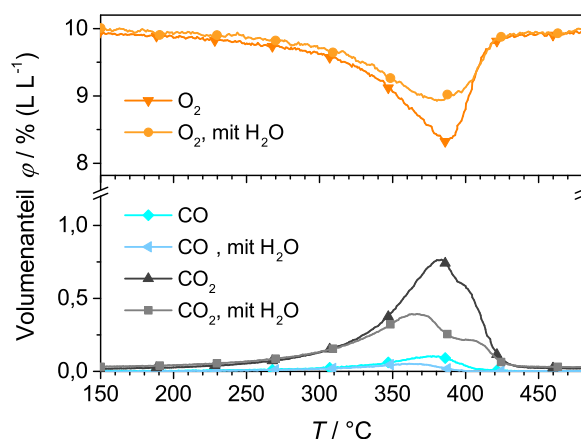
### 3.2.5 Wassereinfluss auf MAC-Oxidation

Der Vergleich von Umsatz, Ausbeute und Selektivität von TP-Reaktionen ohne und unter Zusatz von 7 Vol.-% Wasser im Feedgas ist Abbildung 3.12 zu entnehmen. Die Anwesenheit von Wasser bedingt nicht nur eine gesteigerte Aktivität des Mischoxids, sondern erhöht zudem auch die Ausbeuten und Selektivitäten zu Methacryl- und Essigsäure. So wird die maximale Selektivität zu Methacrylsäure von 30 % ( $U_{MAC}=27\%$ ,  $328\text{ °C}$ ) auf 45 % ( $U_{MAC}=24\%$ ,  $311\text{ °C}$ ) erhöht.



**Abbildung 3.12:** Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten der TP-Reaktionen mit und ohne Zusatz von 7 Vol.-% Wasser im Feed, jeweils an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  (5 Vol.-% MAC, 10 Vol.-%  $O_2$ ,  $\dot{V}_{ges}=20\text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

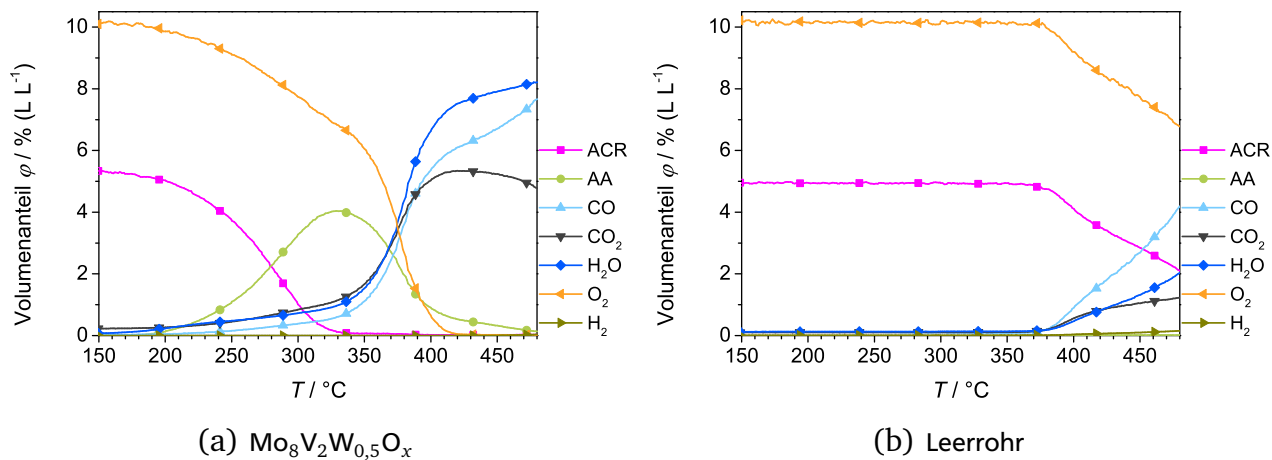
In Analogie zu dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Experiment, wurde im Anschluss an eine TP-Reaktion unter Zusatz von 7 Vol.-%  $H_2O$  an Stelle einer isothermen Reoxidation eine TPO mit 9,9 Vol.-% Sauerstoff durchgeführt. Abbildung 3.13 zeigt die dabei erhaltenen Konzentrationsprofile im Vergleich mit den Ergebnissen der TPO nach einer TP-Reaktion ohne Wasserzusatz. Wie bereits beschrieben, ist anhand des  $CO_2$ -Verlaufs ein Abbrand von Coke-Depositen zu erkennen. Weiterhin ist die während der TPO entstehende Menge an  $CO_2$  nach der TP-Reaktion unter Wasserzusatz weit geringer als bei dem entsprechenden Experiment ohne Wasser. In Übereinstimmung mit der Literatur ist dies ein Indiz dafür, dass der Verkokungsgrad der Katalysatoroberfläche kleiner ist [Arp2007].



**Abbildung 3.13:** Volumenanteile der TPO **nach** TP-Reaktionen ohne bzw. unter Zusatz von 7 Vol.-% Wasser im Feed (jeweils 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP),  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ ).

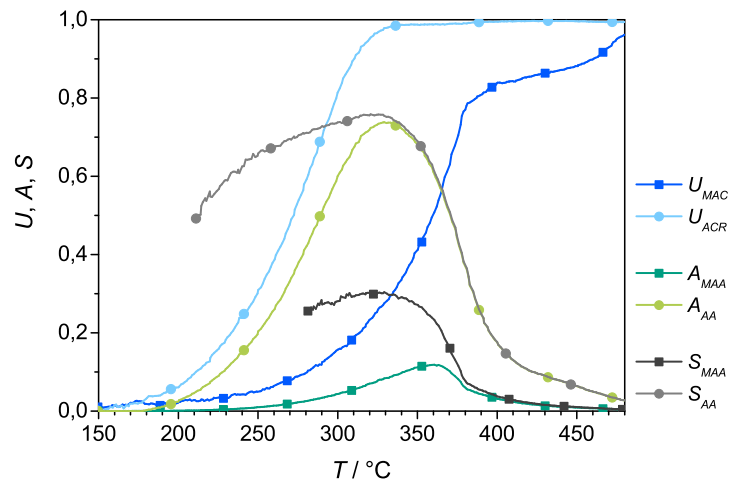
### 3.2.6 TP-Reaktion mit ACR

Die Oxidation von Acrolein an dem Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  setzt bei etwa 170 °C ein (Abbildung 3.14a). Hauptsächlich erfolgt die Partialoxidation zu Acrylsäure deren maximale Ausbeute bei 330 °C erreicht wird. Erst bei Temperaturen oberhalb 360 °C entstehen vermehrt CO,  $\text{CO}_2$  und Wasser. Der Vergleich mit der Blindmessung im leeren Rohrreaktor zeigt, dass die Reaktion am Katalysator ab etwa 360 °C von der Gasphasenoxidation begleitet wird (Abbildung 3.14b).

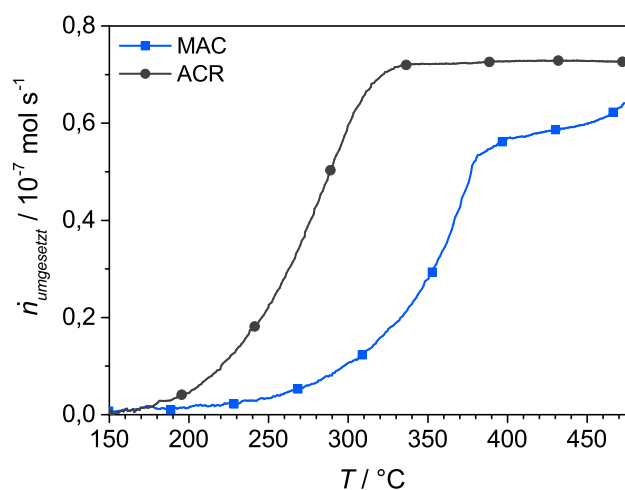


**Abbildung 3.14:** Konzentrationsprofile der TP-Reaktionen an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (Feed: 5,3 Vol.-% ACR, 10,2 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) und im Leerrohr (Feed: 4,9 Vol.-% ACR, 10,2 Vol.-%  $\text{O}_2$ ),  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP).

Wie Abbildung 3.15 zu entnehmen, beträgt die Temperatur bei der ein Umsatz von 50 % erreicht wird für Acrolein 270 °C, die für Methacrolein 360 °C. Anhand der umgesetzten Stoffmengen (Abbildung 3.16) kann ermittelt werden, dass der Katalysator unter den gewählten Reaktionsbedingungen bis zum Erreichen des Totalumsatzes bei 310 °C etwa um einen Faktor 5,5 aktiver gegenüber Acrolein als gegenüber Methacrolein ist. Des Weiteren stehen einer maximalen Selektivität zu Acrylsäure von 73 % lediglich 30 % an Methacrylsäure gegenüber.



**Abbildung 3.15:** Umsatz, Ausbeute und Selektivität der 3. TP-Reaktion von 5 Vol.-% MAC bzw. 5,3 Vol.-% ACR und 10 Vol.-% O<sub>2</sub> an jeweils 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

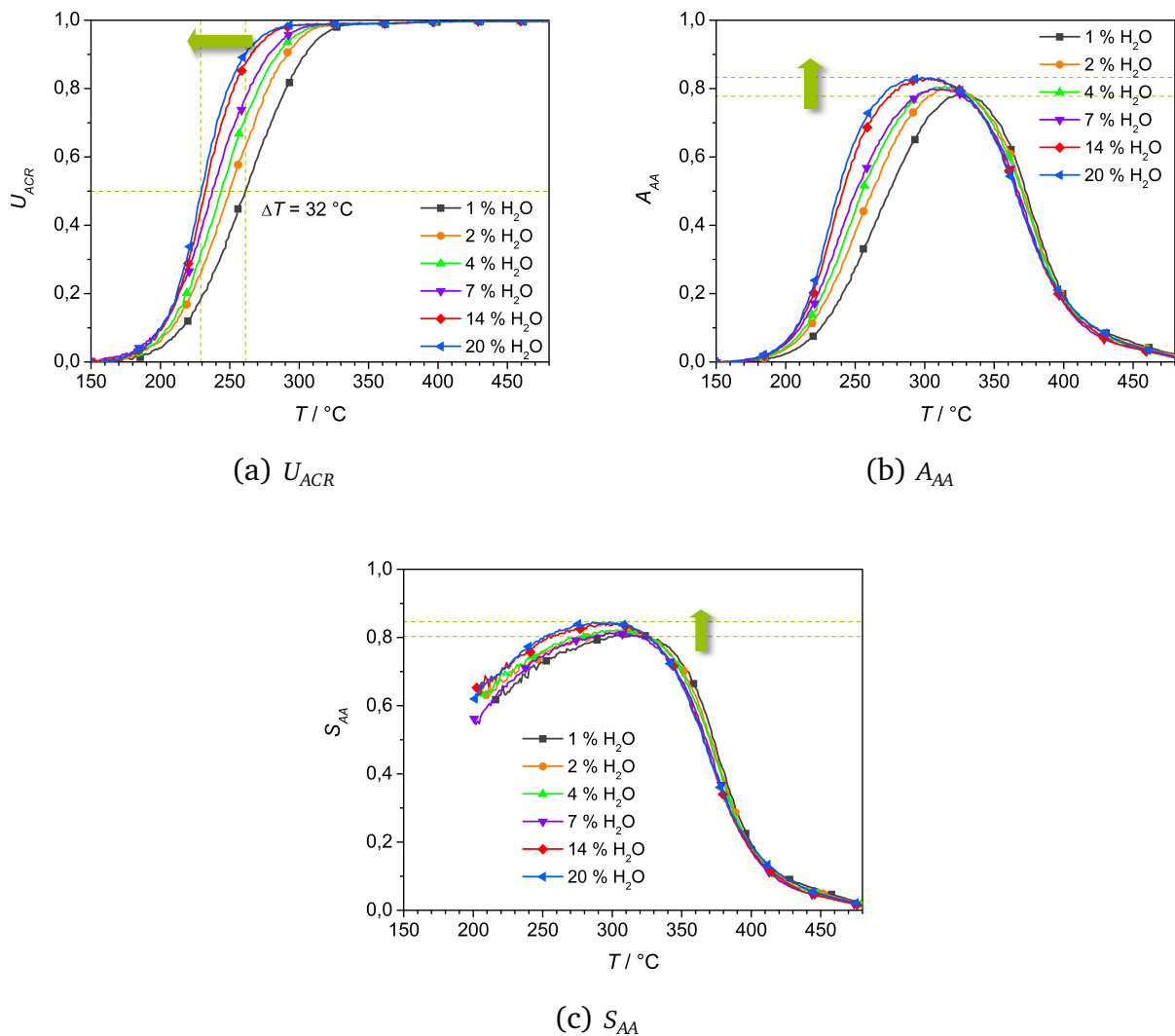


**Abbildung 3.16:** Umgesetzte Stoffmengen der 3. TP-Reaktion von 5 Vol.-% MAC bzw. 5,3 Vol.-% ACR und 10 Vol.-% O<sub>2</sub> an jeweils 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).



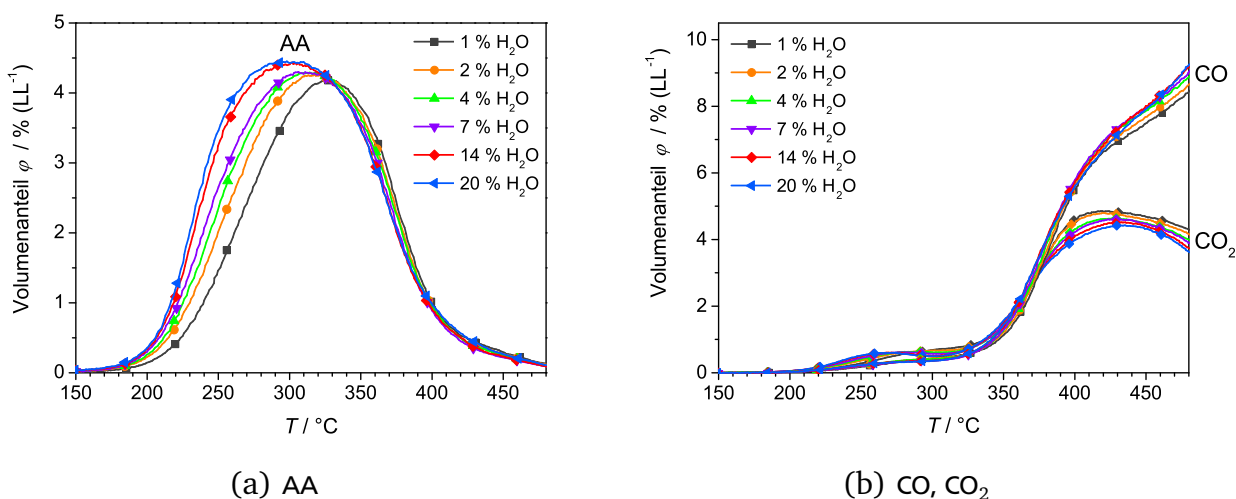
### 3.2.7 MAC / ACR: Variation des Wasseranteils

Gemäß der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Vorgehensweise wurde in sechs aufeinander folgenden TP-Reaktionen mit Acrolein der Wasseranteil des Feedgases von 1 auf 20 Vol.-% angehoben. Dies ist, wie der Verschiebung der Umsatzkurven zu 32 °C niedrigeren Temperaturen (Abbildung 3.17) zu entnehmen, mit einer erheblichen Steigerung der Aktivität verbunden. Weiterhin wirkt sich die zunehmende Wasserkonzentration positiv auf die maximal erreichten Ausbeuten und Selektivitäten aus. Dies gilt insbesondere für  $1\% \leq \varphi_{H_2O} \leq 7\%$ , für  $\varphi_{H_2O} > 7\%$  werden die Verläufe nur noch wenig beeinflusst.



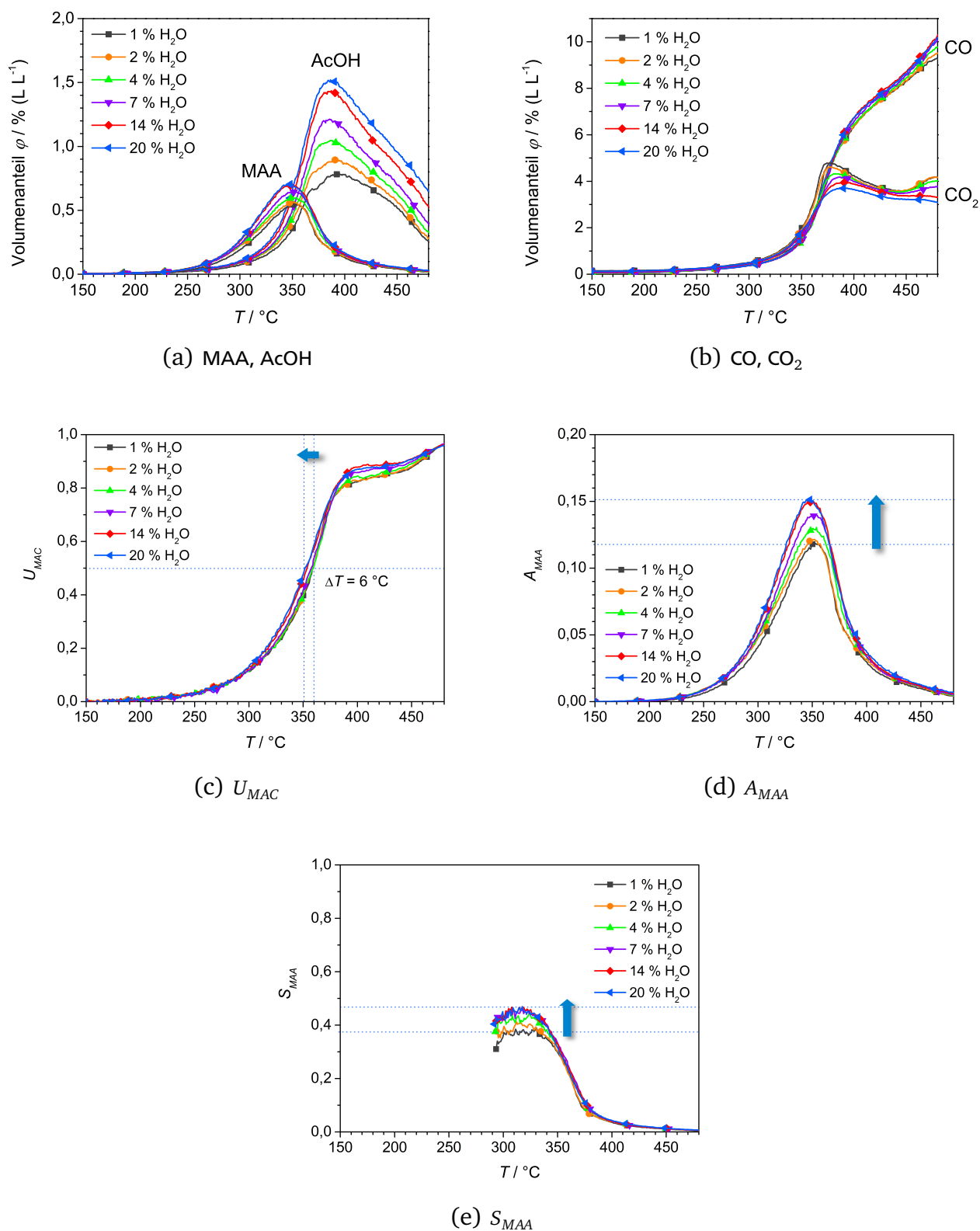
**Abbildung 3.17:** Verläufe von Umsatz, Ausbeute und Selektivität von sechs aufeinander folgenden TP-Reaktionen mit 5,2 Vol.-% ACR und 10,1 Vol.-%  $O_2$  unter Variation des Wasseranteils im Feedgas (Einwaage: 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$ ,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Aus den Konzentrationsprofilen geht hervor, dass Acrylsäure mit steigendem Wassereingangsstrom zunimmt, während CO und CO<sub>2</sub> davon nahezu unbeeinflusst sind. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass Acrylsäure, im Gegensatz zu den Totaloxidaionsprodukten, aus einem Reaktionsintermediat gebildet wird, dessen Quantität wiederum von der Wasserkonzentration der Gasphase abhängt. Unter der Voraussetzung, dass sich, wie in der Literatur postuliert (vgl. Kapitel 2.3), mit Wasser Hydroxylgruppen an der Mischoxidoberfläche ausbilden an denen Acrolein adsorbieren kann, stellt ebendieses Oberflächenacetal die Zwischenstufe dar.



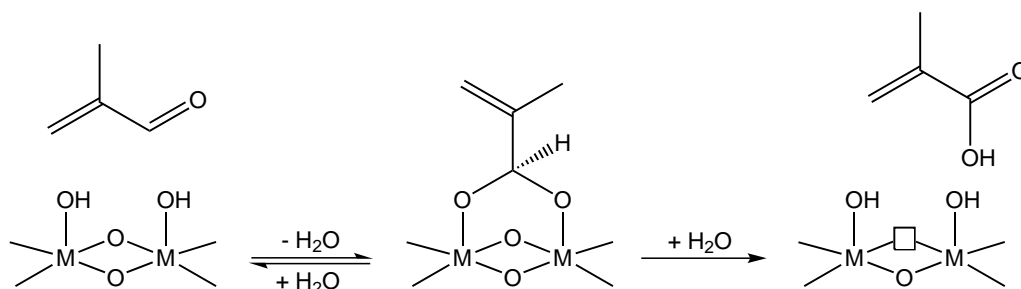
**Abbildung 3.18:** Konzentrationsprofile von AA, CO und CO<sub>2</sub> sechs aufeinander folgender TP-Reaktionen mit 4,7 Vol.-% MAC und 10,2 Vol.-% O<sub>2</sub> unter Variation des Wasseranteils im Feedgas (Einwaage: 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Für das entsprechende Experiment mit Methacrolein gelten qualitativ die gleichen Beobachtungen (Abbildung 3.19 c bis e), allerdings ist die Verbesserung der katalytischen Performance weit weniger stark ausgeprägt als bei der Acroleinoxidation. So werden beispielsweise die Umsatzkurven lediglich um 6 °C zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Auffällig ist, dass das Konzentrationsprofil von CO weitgehend unabhängig vom Wasseranteil der Gasphase ist, während der Anteil an CO<sub>2</sub> zugunsten von Methacryl- und Essigsäure abnimmt (Abbildung 3.19 a und b). Dies gilt für Temperaturen kleiner 370 °C, bei denen dem Reaktionssystem ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht.



**Abbildung 3.19:** Konzentrationsprofile und die resultierenden Kenngrößen sechs aufeinander folgenden TP-Reaktionen mit 4,7 Vol.-% MAC und 10,2 Vol.-% O<sub>2</sub> unter Variation des Wasseranteils im Feedgas (Einwaage: 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{ges} = 20$  mL min<sup>-1</sup> (STP)).

Eine mögliche mechanistische Interpretation ist wie folgt: in Analogie zur Acroleinoxidation wird angenommen, dass Methacrolein unter Ausbildung eines Oberflächenacetals an den Hydroxylgruppen des Katalysators adsorbiert (Abbildung 3.20). Ausgehend von dieser Zwischenstufe wird nach erfolgter Oxidation des Substrats Methacrylsäure durch Wasser von der Oberfläche verdrängt. Mit zunehmendem Wasseranteil wird der zuletzt genannte Schritt beschleunigt und die Wahrscheinlichkeit für eine Totaloxidation des Substrats zu  $\text{CO}_2$  verringert. Offensichtlich entscheidet die Verweildauer der adsorbierten Säure an der Oberfläche darüber, ob das Partial- oder das Totaloxidaionsprodukt entsteht. Im Gegensatz dazu scheint bei der Reaktion von Acrolein die Desorption der Säure vergleichsweise schnell zu sein, so dass die Anzahl der ausgebildeten Hydroxylgruppen, und daraus resultierend die der Oberflächenadsorbate, die Produktverteilung bestimmen. Weiterhin kann für die Methacroleinoxidation angenommen werden, dass Essigsäure aus dem gleichen Intermediat entsteht, da deren Konzentration ebenfalls mit dem Wasseranteil zunimmt.

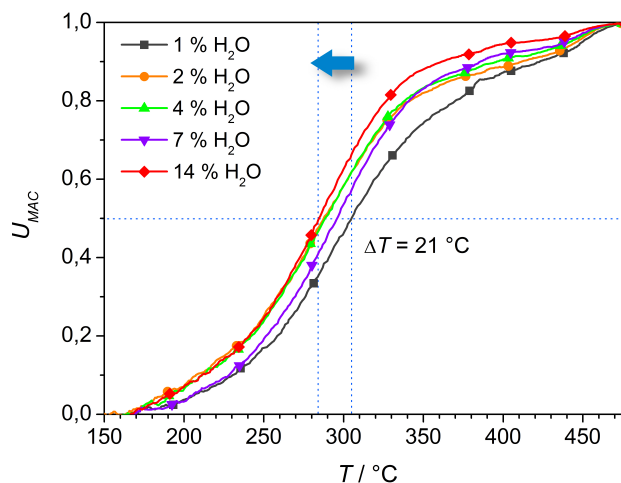


**Abbildung 3.20:** Postulierter Reaktionsschritt bei der Partialoxidation von Methacrolein.

Für beide Aldehyde gilt also, dass die Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Mischoxidoberfläche, und damit die Anzahl an Adsorptionszentren, mit steigendem Wasseranteil der Gasphase zunehmen. Als Konsequenz werden für beide Reaktionssysteme die Aktivität und Selektivität der Partialoxidation erhöht. Dass der positive Effekt von Wasser auf die Methacroleinoxidation wesentlich schwächer ausgeprägt ist, kann darin begründet liegen, dass die Umsetzung in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem ein Großteil der Hydroxylgruppen bereits von der Oberfläche desorbiert ist und entsprechend weniger Aktivzentren zur Verfügung stehen [Kra2000]. Die Untersuchung dieser möglichen Ursache ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

### 3.2.8 Wasservariation: Angleichung der Reaktionsrate von MAC

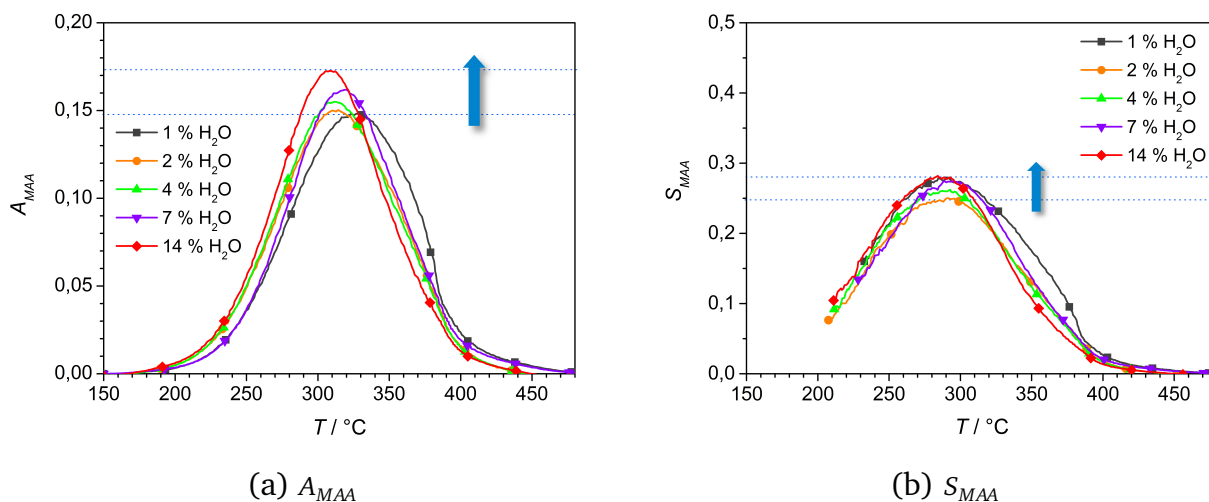
Um die Aktivität des Mischoxids gegenüber Methacrolein in einen niedrigeren Temperaturbereich zu verschieben, wurde die Katalysatormasse innerhalb des im Folgenden beschriebenen TP-Experiments auf 400 mg erhöht. Gemäß der im letzten Abschnitt ausgeführten Vorgehensweise, wurde der Wasseranteil des Eingangstroms in fünf aufeinander folgenden TP-Reaktionen zwischen 1 und 14 Vol.-% variiert. Wie Abbildung 3.21 zu entnehmen, liegen die Umsatzkurven unter diesen Bedingungen in einem Temperaturbereich, der mit dem der Acroleinoxidation (vgl. Abbildung 3.17) vergleichbar ist. Zur Verdeutlichung: während für  $\varphi_{H_2O}=14$  Vol.-% ein Methacroleinumsatz von 50 % an 50 mg Katalysator bei 351 °C durchlaufen wird, beträgt die Temperatur mit 400 mg lediglich 282 °C. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen zuvor, nimmt die Aktivität mit steigendem Wasseranteil zu. Dass die Umsatzkurve für  $\varphi_{H_2O}=7$  Vol.-% von diesem Trend abweicht, kann darauf zurückgeführt werden, dass die Stationarität in der Einfahrphase noch nicht erreicht war.



**Abbildung 3.21:** Umsatz fünf aufeinander folgender TP-Reaktionen mit 4,7 Vol.-% MAC und 10,2 Vol.-%  $O_2$  unter Variation des Wasseranteils im Feedgas (Einwaage: 400 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$ ,  $\dot{V}_{ges}=20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Die maximal erreichten Selektivitäten (Abbildung 3.22) an 400 mg des Mischoxids sind deutlich geringer als an 50 mg (z. B. für  $\varphi_{H_2O}=14$  Vol.-%: 28 % vs. 48 %), da durch die erhöhte Einwaage die Folgeoxidation von Methacrylsäure zu CO und  $CO_2$  begünstigt wird. Zwar steigen Ausbeute und Selektivität mit zunehmendem Anteil an Gasphasenwasser leicht an,

allerdings bewegen sich beide Kenngrößen längst nicht auf einem mit der Acroleinoxidation vergleichbaren Niveau.



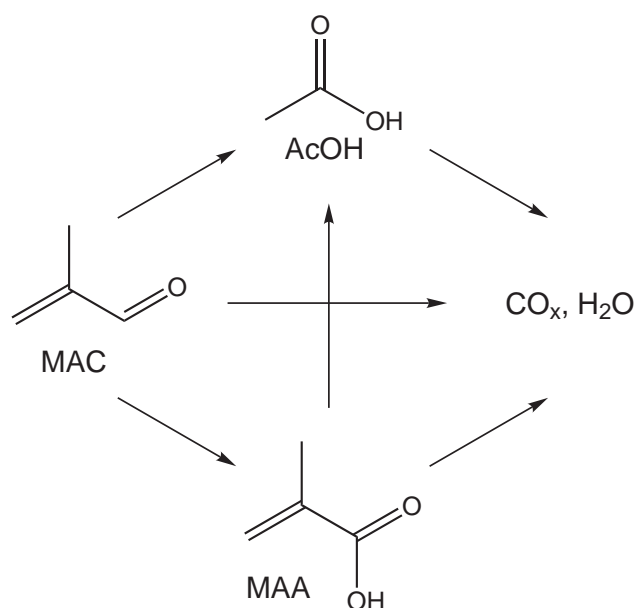
**Abbildung 3.22:** Ausbeuten und Selektivitäten sechs aufeinander folgender TP-Reaktionen mit 4,7 Vol.-% MAC und 10,2 Vol.-%  $\text{O}_2$  unter Variation des Wasseranteils im Feed-gas (Einwaage: 400 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Zusammengefasst ist die Aktivitätszunahme an 400 mg des Mischoxids bedingt durch den steigenden Wasseranteil wesentlich höher als an 50 mg. Dies ist ein Indiz dafür, dass einer möglichen Desorption der Oberflächenhydroxylgruppen durch die Verschiebung der Umsatzkurven zu niedrigeren Temperaturen hin, entgegengewirkt wurde. Allerdings kann aufgrund der immer noch niedrigen Ausbeute an Methacrylsäure und deren geringen Beeinflussung durch die Wasserkonzentration ausgeklammert werden, dass die Desorption Hauptursache für die schlechte Performance ist.

### 3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der TP-Reaktionen

Gemäß der in diesem Kapitel vorgestellten temperaturprogrammierten Untersuchungen, kann das Reaktionsnetz der Methacroleinoxidation an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  wie in Abbildung 3.23 dargestellt, formuliert werden. Ab  $340^\circ\text{C}$  erfolgt zudem die Gasphasenoxidation des Substrats.

Obwohl sich Methacrolein und Acrolein nur durch eine zusätzliche Methyleinheit voneinander unterscheiden, ist das Mischoxid um einen Faktor 5,5 weniger aktiv gegenüber Methacrolein. Zudem beträgt die unter den gewählten Reaktionsbedingungen maximal erreichte Selektivität zu Methacrylsäure lediglich 30 %, zu Acrylsäure hingegen 73 %. Der Zusatz von Wasser im



**Abbildung 3.23:** Reaktionsschema der Partialoxidation von MAC an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Neben MAA entstehen AcOH und die Totaloxidationsprodukte  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser.

Feedgas erhöht grundsätzlich die katalytische Performance der Partialoxidationen. Dabei gilt, dass mit steigendem Wasseranteil die Umsatzkurven zu niedrigerer Temperatur verschoben und die maximalen Ausbeuten erhöht werden. Allerdings ist der positive Effekt für die Reaktion von Methacrolein weitaus weniger ausgeprägt als für die von Acrolein. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass sowohl Methacryl- als auch Acrylsäure eine gemeinsame Zwischenstufe durchlaufen, deren Konzentration wiederum vom Anteil des Gasphasenwassers abhängt. Unter Einbeziehung der bisher in der Literatur gewonnenen Erkenntnisse wird angenommen, dass es sich dabei um eine acetalische Spezies handelt, die von den Aldehyden unter Adsorption an den Oberflächenhydroxylgruppen des Katalysators ausgebildet wird. Je mehr Wasser vorhanden ist, desto größer ist die entsprechende Anzahl an primären Reaktionszentren und Umsatz und Ausbeute nehmen zu. Wie den TPO zu entnehmen, könnte eine weitere Ursache für den positiven Wassereinfluss sein, dass die entstehende Menge an Coke kleiner ist und folglich weniger Aktivzentren blockiert werden. Am Ende des Kapitels konnte gezeigt werden, dass eine Desorption der Oberflächenhydroxylgruppen, hervorgerufen durch die für die Umsetzung benötigten höheren Temperaturen, als Ursache für die schlechtere Performance gegenüber Methacrolein ausgeschlossen werden kann.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass qualitativ bei beiden Reaktionssystemen –Acrolein wie auch Methacrolein– die jeweilige Säure gebildet wird, allerdings für Methacrolein mit einer quantitativ deutlich kleineren Reaktionsrate. Um die möglichen Ursachen hierfür zu

---

beleuchten, wird im folgenden Kapitel auf die Ergebnisse der Isotopenaustauschexperimente mit  $^{18}\text{O}_2$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  eingegangen.



---

## 4 Isotopenaustauschexperimente (SSITKA)

Die temperaturprogrammierten Untersuchungen, wie sie im vorangegangenen Kapitel präsentiert wurden, geben einen Überblick über die generelle katalytische Performance des Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei der Partialoxidation von Methacrolein und Acrolein. Im Fokus dieses Abschnitts hingegen stehen Isotopenaustauschstudien, die einen tieferen Einblick in die Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte gewähren. Anhand von vergleichenden Experimenten mit  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  und  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  werden die bisher abgeleiteten mechanistischen Ideen überprüft und weiterentwickelt. Die beobachteten Isotopologenmuster bilden dabei die Grundlage, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Aldehyd-Oxidationen herauszuarbeiten.

---

### 4.1 Experimentelles

---

---

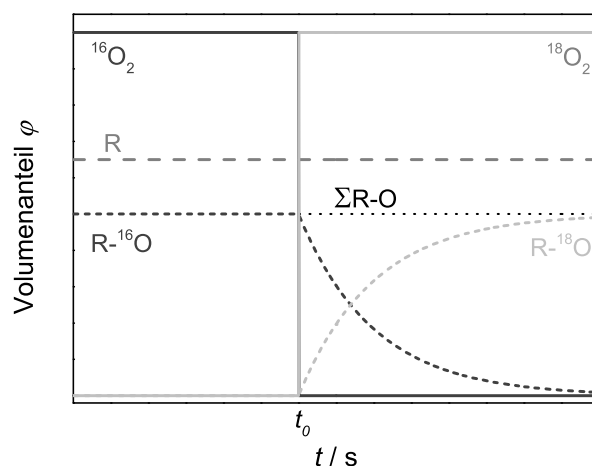
#### 4.1.1 Methodik

---

Das Akronym SSITKA steht für *steady state isotopic kinetic analysis* [Hap1978, Ben1982, Bil1983]. Es beschreibt eine Isotopenaustauschmethode, bei der unter sonst stationären Bedingungen eine Komponente abrupt durch ihr isotopenmarkiertes Äquivalent ersetzt wird. Der Produktstrom wird zeitaufgelöst ( $< 100$  ms) massenspektrometrisch analysiert. Die dabei erfasste Isotopologenverteilung ermöglicht es, den Reaktionspfad einzelner Atome zu verfolgen und ggfls. Rückschlüsse auf dessen Kinetik zu ziehen.

Die SSITKA-Experimente wurden an der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Kinetikapparatur durchgeführt. Der prinzipielle Messablauf einer solchen Untersuchung ist schematisch anhand eines  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Austauschs in Abbildung 4.1 dargestellt. Zunächst wird das Reaktionssystem ( $\text{R} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{R-O}$ ) bis zum Erreichen der Stationarität unter isothermen Bedingungen eingefahren. Zum Zeitpunkt  $t_0$  wird  $^{16}\text{O}_2$  sprunghaft durch  $^{18}\text{O}_2$  ersetzt. Der Volumenanteil der sauerstofftragenden Spezies  $\text{R-}^{16}\text{O}$  nimmt daraufhin ab, der von  $\text{R-}^{18}\text{O}$  entsprechend zu. Die Konzentration der Komponente R, die keinen Sauerstoff trägt, bleibt konstant. Unter

der Voraussetzung, dass kein kinetischer Isotopeneffekt beobachtbar ist, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit von diesem Vorgehen unbeeinflusst, da sich Druck, Temperatur und Gesamtvolumenstrom während des Experiments nicht ändern (globale Stationarität).



**Abbildung 4.1:** Prinzipskizze der SSITKA. Zum Zeitpunkt  $t_0$  wird  $^{16}\text{O}_2$  sprunghaft durch  $^{18}\text{O}_2$  ersetzt, was zu dem schematisch dargestellten Konzentrationsprofil am Reaktorausgang führt.

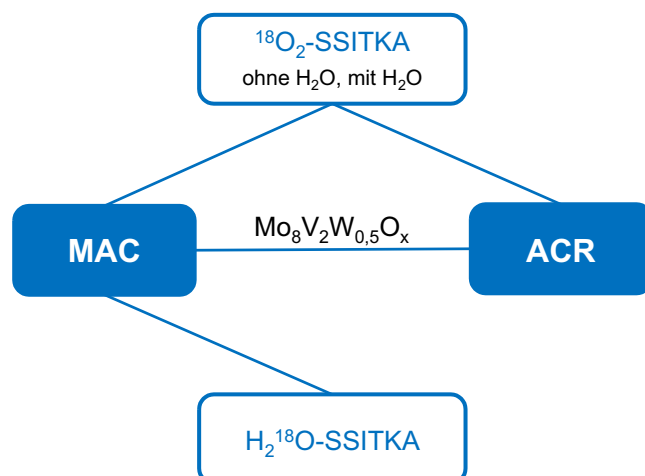
SSITKA mit  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  ermöglichen es, die Einbaudynamik des Sauerstoffs in die Produkte zu beleuchten. Der Vergleich der Isotopologenverteilungen in An- und Abwesenheit von Feedgaswasser erlaubt es, Hinweise auf eine direkte Beteiligung von Wasser am Reaktionsgeschehen zu erhalten. Darüber hinaus kann anhand eines Austauschs von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  gegen  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , der Reaktionspfad des Sauerstoffs aus dem Wasser direkt nachvollzogen werden.

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung

Für die SSITKA-Untersuchungen wurden 50 mg des hydrothermalpräparierten Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in einem Quarzglasreaktor zwischen zwei Quarzwollestopfen fixiert und in die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Kinetikapparatur eingebracht. Während der Experimente betrug der Gesamtvolumenstrom stets  $20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP). Als Spül- und Inertgas wurde Helium verwendet. Der den Reaktor verlassende Gasstrom wurde mittels Quadrupolmassenspektrometrie (vgl. Kapitel 3.1.4) analysiert.

Zum Einfahren wurde der Katalysator dem in Abschnitt 3.1.3 aufgeführten TP-Reaktionsprogramm unterworfen. Im Anschluss an die letzte der drei Reoxidationen, wurde die erste Temperatur angefahren und das Reaktionsgas für mindestens vier Stunden (Stationarität)

über das Mischoxid geleitet. Danach wurde die Datenaufnahme gestartet und nach 10 min  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  ( $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA) bzw.  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  gegen  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA) ausgetauscht. Nach weiteren 10 min wurde erneut auf die  $^{16}\text{O}$ -Spezies umgestellt, um die Reversibilität des Hin- und des Rücksprungs zu überprüfen. Die Datenaufzeichnung wurde nach insgesamt 30 min beendet. Im Anschluss wurde mit einer Heizrate von  $2\text{ K min}^{-1}$  auf die nächsthöhere Temperatur aufgeheizt und nach Erreichen der Stationarität (mind. 45 min) die nächste SSITKA ausgeführt. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente ist Abbildung 4.2 zu entnehmen.



**Abbildung 4.2:** Schematische Übersicht über die durchgeführten Isotopenaustauschexperimente.

### $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA

Ein Fokus der vorliegenden Arbeit ist der Vergleich der Partialoxidationen von Methacrolein und Acrolein. Um die Sauerstoffdynamik der Reaktionssysteme zu ermitteln, wurden  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit beiden Aldehyden in An- und Abwesenheit von Wasser durchgeführt. Dabei galt das Folgende:

- mit **Methacrolein**: Der Feed bestand aus 4,8 Vol.-% Methacrolein, 10,5 Vol.-% Sauerstoff und optional 7 Vol.-% Wasser. Der Isotopenaustausch erfolgte jeweils bei 285, 300, 315, 330, 345 und 360 °C.
- mit **Acrolein**: Der Feed bestand aus 5,3 Vol.-% Acrolein, 10,3 Vol.-% Sauerstoff und optional 6,8 Vol.-% Wasser. Der Isotopenaustausch erfolgte bei 270, 285, 300, 315, 330, 345 und 360 °C (ohne Wasser). Unter Zusatz von Wasser wurden 210, 225, 240, 255, 270, 285, 300, 315, 330, 345 und 360 °C angefahren, um die unter diesen Bedingungen gesteigerte Aktivität des Katalysators auszugleichen.

---

Des Weiteren wurden mit beiden Aldehyden mit den oben aufgeführten jeweiligen Feedzusammensetzungen Referenzexperimente im leeren Rohrreaktor ausgeführt. Mit Methacrolein betrug die Reaktortemperatur dabei 285, 300, 315, 330, 345 und 360 °C, mit Acrolein 270, 300, 330, 345 und 360 °C.

### **H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA**

Im Rahmen von Isotopenaustauschexperimenten mit H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O wurde speziell der Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Methacrolein untersucht. Der Feed setzte sich dabei aus 4,7 Vol.-% Methacrolein, 10,6 Vol.-% Sauerstoff und 7,8 Vol.-% Wasser zusammen. Die SSITKA erfolgte bei 100, 150, 190, 225, 250, 300, 330 und 350 °C. Die Dauer der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Phase betrug im Gegensatz zu den SSITKA mit Sauerstoff 30 anstelle von 10 min. Als Referenzexperiment diente ein H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Tausch im Leerrohr bei 200 °C mit 4,6 Vol.-% Methacrolein, 10,7 Vol.-% Sauerstoff und 7,7 Vol.-% Wasser.

---

#### **4.1.3 Datenerfassung und Auswertung**

---

Der Produktstrom der SSITKA wurde *online* unter Einsatz eines Quadrupolmassenspektrometers auf seine Zusammensetzung hin analysiert. Bei den Oxidationen von Methacrolein bzw. Acrolein handelt es sich aufgrund der Vielzahl an Komponenten und der resultierenden möglichen Isotopologen (z. B. <sup>16</sup><sup>16</sup>MAA, <sup>16</sup><sup>18</sup>MAA, <sup>18</sup><sup>18</sup>MAA) um äußerst komplexe Reaktionssysteme. Sie erfordern, im Vergleich zu den TP-Reaktionen, erweiterte Messmatrizen, die um die  $m/z^{-1}$ -Verhältnisse aller möglichen Isotopologe und deren Fragmentierungsprodukte ergänzt sind. Wie beschrieben, ist für die Messung im MCD-Modus die zuvorige Kalibrierung der beteiligten Spezies notwendig (vgl. Kapitel 3.1.4). Während <sup>18</sup>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O experimentell und vergleichsweise kostengünstig direkt zugänglich sind, ist es aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, sämtliche isotopenmarkierten Substanzen zur Kalibrierung bereitzustellen. Infolgedessen werden einzelne Kalibrierfaktoren händisch in die Bibliothek der Quadstar<sup>®</sup>-Software eingetragen. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein Isotopeneffekt auf das Zerfallsmuster ausbleibt, das also beispielsweise die Kalibrierfaktoren der <sup>16</sup>O-tragenden Fragmente von <sup>16</sup>MAC für die um zwei versetzten  $m/z^{-1}$ -Verhältnisse von <sup>18</sup>MAC übernommen werden können. Des Weiteren muss bei den gemischtmarkierten Verbindungen (<sup>16</sup><sup>18</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>16</sup><sup>18</sup>MAA, <sup>16</sup><sup>18</sup>AcOH und <sup>16</sup><sup>18</sup>AA) berücksichtigt werden, dass beim Zerfall Fragmente entstehen, die lediglich ein Sauerstoffatom tragen. Entsprechend werden auf zwei  $m/z^{-1}$ -Verhältnissen Signale mit

halber Intensität erzeugt. Um dies auszugleichen, werden die jeweiligen Kalibrierfaktoren halbiert. Die Messmatrizen für die SSITKA mit Methacrolein und Acrolein können den Tabellen 9.9 und 9.10 des Anhangs entnommen werden.

### Markierungsgrad

Der Markierungsgrad  $\eta_i$  (Gleichungen 4.1-4.6) gibt die Isotopenverteilung eines Reaktants zu einem definierten Zeitpunkt wieder, nachdem sprunghaft auf die isotonenmarkierte Komponente gewechselt wurde. Sofern nicht anders angegeben, wird er nach zehn Minuten der Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ausgelesen. Von besonderem Interesse ist, welchen Einfluss die Anwesenheit von Wasser im Feed, als zusätzliche  $^{16}\text{O}$ -Quelle, auf den Markierungsgrad hat und ob sowohl die Partial- als auch die Totaloxidationsprodukte in gleichem Maße  $^{18}\text{O}$  tragen. Durch geringfügige Undichtigkeiten der Kinetikapparatur, enthält der Untergrund der Messungen einen konstanten Anteil an Stickstoff. Dieser ist jedoch nicht kalibriert und besitzt ebenso wie CO einen Molekülpeak bei  $m/z^{-1} = 28$ . Für die Berechnung von  $\eta_{^{18}\text{CO}}$  (Gleichung 4.4) werden deshalb 900 ppm von dem gemessenen  $^{16}\text{CO}$ -Anteil abgezogen.

$$\eta_{^{18}\text{MAC}} = \frac{\varphi_{^{18}\text{MAC}}}{\varphi_{^{16}\text{MAC}} + \varphi_{^{18}\text{MAC}}}, \quad \eta_{^{18}\text{MAA}} = \frac{\varphi_{^{1818}\text{MAA}} + 0,5\varphi_{^{1618}\text{MAA}}}{\varphi_{^{1616}\text{MAA}} + \varphi_{^{1618}\text{MAA}} + \varphi_{^{1818}\text{MAA}}} \quad (4.1)$$

$$\eta_{^{18}\text{ACR}} = \frac{\varphi_{^{18}\text{ACR}}}{\varphi_{^{16}\text{ACR}} + \varphi_{^{18}\text{ACR}}}, \quad \eta_{^{18}\text{AA}} = \frac{\varphi_{^{1818}\text{AA}} + 0,5\varphi_{^{1618}\text{AA}}}{\varphi_{^{1616}\text{AA}} + \varphi_{^{1618}\text{AA}} + \varphi_{^{1818}\text{AA}}} \quad (4.2)$$

$$\eta_{^{18}\text{AcOH}} = \frac{0,5\varphi_{^{1618}\text{AcOH}} + \varphi_{^{1818}\text{AcOH}}}{\varphi_{^{1616}\text{AcOH}} + \varphi_{^{1618}\text{AcOH}} + \varphi_{^{1818}\text{AcOH}}} \quad (4.3)$$

$$\eta_{^{18}\text{CO}} = \frac{\varphi_{^{18}\text{CO}}}{\varphi_{^{16}\text{CO}-0,09} + \varphi_{^{18}\text{CO}}} \quad (4.4)$$

$$\eta_{^{18}\text{CO}_2} = \frac{0,5\varphi_{^{1618}\text{CO}_2} + \varphi_{^{1818}\text{CO}_2}}{\varphi_{^{1616}\text{CO}_2} + \varphi_{^{1618}\text{CO}_2} + \varphi_{^{1818}\text{CO}_2}} \quad (4.5)$$

$$\eta_{^{18}\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varphi_{^{18}\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{^{16}\text{H}_2\text{O}} + \varphi_{^{18}\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.6)$$

$\varphi_i$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Ausgangsstrom nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

$\eta_i$ : Markierungsgrad der Komponente  $i$  nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

### Ausgebaute Sauerstoffmenge

Bekannt ist, dass der Bulk des Mischoxids an der Partialoxidation beteiligt ist [Kam2007a, Kam2007b, Dro2014]. Mithilfe der SSITKA-Experimente kann abgeschätzt werden, wie groß die Sauerstoffmenge des Katalysators ist, die dem Reaktionssystem bereitgestellt wird. Während der Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  gilt, dass die über den Feed eingespeiste Menge an  $^{16}\text{O}$  lediglich Methacrolein (Gleichung 4.7) bzw. Acrolein (Gleichung 4.8) und optional Wasser entstammen kann:

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}} = \frac{p\dot{V}_{\text{ges}}^{\text{ein}}}{RT} \left( \varphi_{^{16}\text{MAC}}^{\text{ein}} + \underbrace{\varphi_{^{16}\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}}_{\text{optional}} \right) \quad (4.7)$$

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}} = \frac{p\dot{V}_{\text{ges}}^{\text{ein}}}{RT} \left( \varphi_{^{16}\text{ACR}}^{\text{ein}} + \underbrace{\varphi_{^{16}\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}}_{\text{optional}} \right) \quad (4.8)$$

$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}}$ : Stoffmengenstrom an  $^{16}\text{O}$  am Reaktoreingang

$\dot{V}_{\text{ges}}^{\text{ein}}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang

$R$ : universelle Gaskonstante,  $p$ : Druck,  $T$ : Temperatur

Die Eingangsströme werden aus der Feedzusammensetzung der vorangehenden TP-Reaktion ermittelt. Unter Berücksichtigung aller auftretenden Isotopologe berechnet sich die austretende Stoffmenge an  $^{16}\text{O}$  für die MAC-Oxidation zu:

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} = \frac{p\dot{V}_{\text{ges}}^{\text{aus}}}{RT} \left( 2 \cdot \varphi_{^{16}\text{O}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{MAC}}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{^{1616}\text{MAA}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{1618}\text{MAA}}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{^{1616}\text{AcOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{1618}\text{AcOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{CO}}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{^{1616}\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{1618}\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}} \right) \quad (4.9)$$

bzw. die ACR-Oxidation zu:

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} = \frac{p\dot{V}_{\text{ges}}^{\text{aus}}}{RT} \left( 2 \cdot \varphi_{^{16}\text{O}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{ACR}}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{^{1616}\text{AA}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{1618}\text{AA}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{CO}}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{^{1616}\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{1618}\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}} \right) \quad (4.10)$$

$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}}$ : Stoffmengenstrom an  $^{16}\text{O}$  am Rektorausgang

$\dot{V}_{\text{ges}}^{\text{aus}}$ : Gesamtvolumenstrom am Rektorausgang

Die Differenz  $\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} - \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}}$  ergibt den Stoffmengenstrom an  $^{16}\text{O}$  der dem Katalysator entstammt. Durch Integration wird die in einem definierten Zeitintervall, sofern nicht anders angegeben 10 min, ausgetauschte Sauerstoffmenge erhalten (Gleichung 4.11):

$$n_{^{16}\text{O},\text{ausgetauscht}}^{\text{Kat}} = \int_{t_0}^{t_0+600\text{s}} \left( \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} - \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}} \right) dt \quad (4.11)$$

$n_{^{16}\text{O},\text{ausgetauscht}}^{\text{Kat}}$ : im Experiment am Katalysator innerhalb von 10 min ausgetauschte Sauerstoffmenge

Es muss berücksichtigt werden, dass  $^{16}\text{O}_2$  ein definiertes apparativ bedingtes Verweilzeitverhalten aufweist und dessen Volumenanteil beim Wechsel auf  $^{18}\text{O}_2$  nicht abrupt auf null sinkt. Die bei der Integration nach Gleichung 4.11 erhaltene, aus dem Katalysator ausgebaute, Sauerstoffmenge ist folglich um diesen Anlagenuntergrund erhöht. Sie wird bereinigt, indem

der bei gleicher Temperatur ermittelte Wert des Leerrohrperiments (Übersicht s. Tabelle 9.11 des Anhangs) abgezogen wird (Gleichung 4.12):

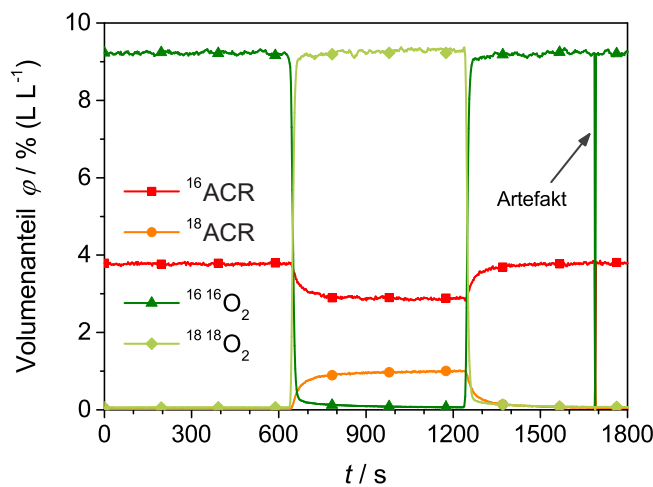
$$n_{16O,ausgetauscht} = n_{16O,ausgetauscht}^{Kat} - n_{16O,ausgetauscht}^{Leerrohr} \quad (4.12)$$

$n_{16O,ausgetauscht}^{Leerrohr}$ : im Leerrohr rechnerisch ermittelte ausgetauschte Sauerstoffmenge

$n_{16O,ausgetauscht}$ : insgesamt aus dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge

### SSITKA mit Acrolein

Bei Anwendung der SSITKA-Messmatrix des Reaktionssystems Acrolein traten in unregelmäßigen Abständen einzelne Messpunkte auf, durchschnittlich einer von 370, die erheblich von denen der umliegenden abwichen (Abbildung 4.3). Da es sich dabei offenkundig um Messartefakte handelt, die nicht die realen Konzentrationsverhältnisse widerspiegeln, wurden sie zur Berechnung der ausgebauten Sauerstoffmenge entfernt.



**Abbildung 4.3:** Exemplarische Darstellung des bei den ACR-SSITKA in unregelmäßigen Abständen auftretenden Messartefakts.



---

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

---

Die Isotopenaustauschmethode SSITKA ermöglicht es, mechanistische Details der Oxidationen von Methacrolein (MAC) und Acrolein (ACR) an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  auszuarbeiten. Nach Verifizierung der Analytik, werden im Folgenden zunächst die Ergebnisse vergleichender  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Experimente mit beiden Aldehyden vorgestellt. Schwerpunkt dabei ist, neben der Einbaudynamik des markierten Sauerstoffs in die verschiedenen Reaktionsteilnehmer, wieviel Sauerstoff des Katalysators den verschiedenen Reaktionssystemen zur Verfügung gestellt wird. Die Durchführung der Untersuchungen in An- und Abwesenheit von Feedgaswasser erlaubt es zudem zu überprüfen, ob sich dessen Gegenwart in gleichem Maße auf die beiden Partialoxidationen auswirkt.

Im zweiten Abschnitt wird speziell für Methacrolein, im Rahmen von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA, der Weg des dem Feedwasser entstammenden Sauerstoffs direkt verfolgt. Letzteres wird sowohl unter Reaktionsbedingungen, als auch bei Temperaturen unterhalb der für die Umsetzung erforderlichen ( $<150^\circ\text{C}$ ) analysiert.

Um aufzuzeigen, dass die diskutierten Beobachtungen eindeutig auf die Anwesenheit des Katalysators zurückzuführen sind, wird für jeden Isotopenaustausch jeweils ein Referenzexperiment im leeren Rohrreaktor herangezogen.

---

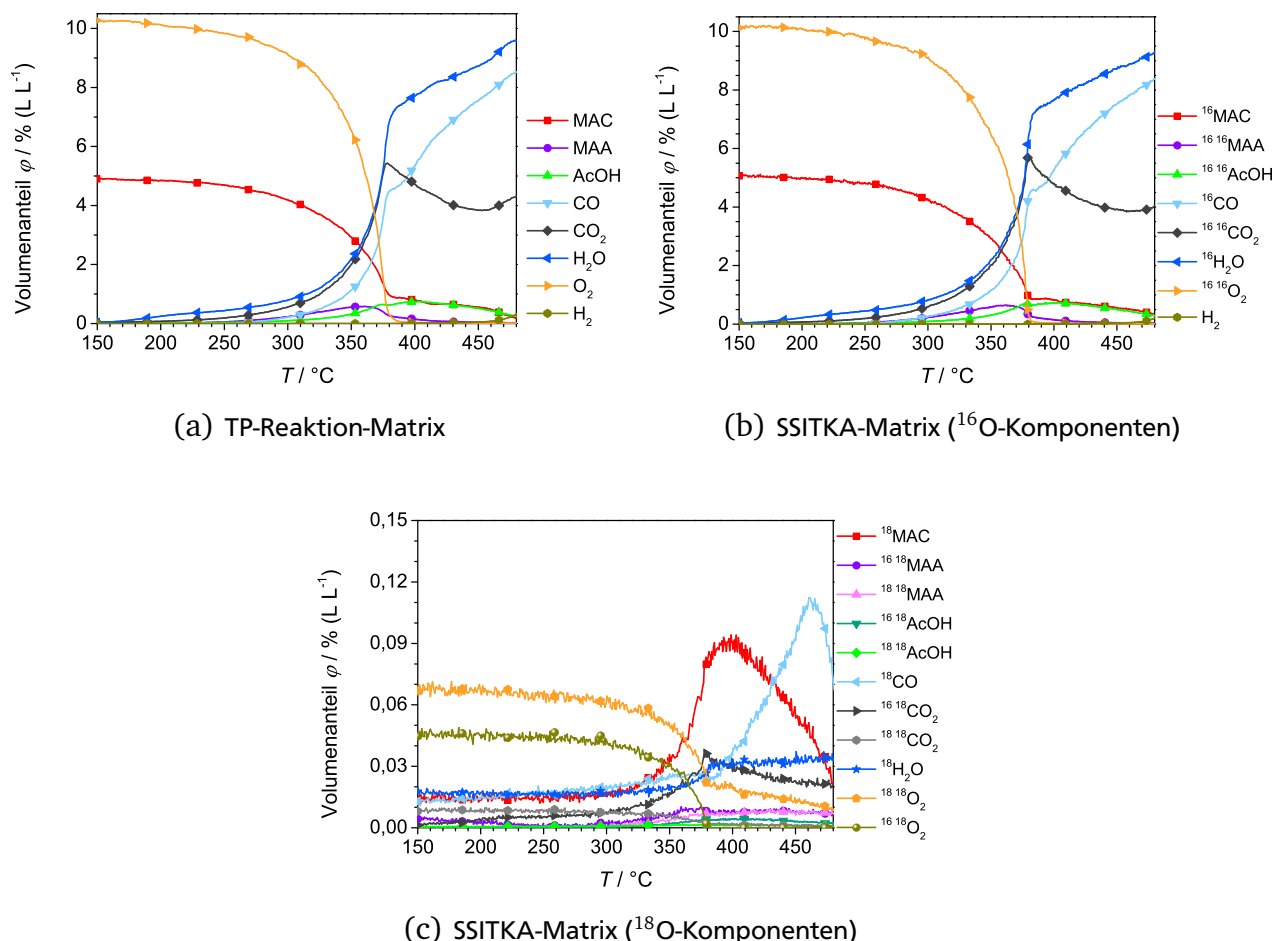
### 4.2.1 Verifizierung der Analytik

---

Die innerhalb der Isotopenaustauschexperimente angewandte Messmatrix des Massenspektrometers beruht zum Teil auf theoretisch ermittelten Kalibrierfaktoren (vgl. Abschnitt 4.1.3). Im Folgenden soll dieses Vorgehen verifiziert werden. Abbildung 4.4 zeigt die Konzentrationsprofile zweier aufeinander folgender TP-Reaktionen mit MAC und  $^{16}\text{O}_2$ , die mittels TP-Reaktion-Messmatrix (a) bzw. SSITKA-Messmatrix (b und c) analysiert wurden. Die Volumenanteile der  $^{16}\text{O}$ -tragenden Komponenten (Abbildung 4.4 a und b) stimmen sowohl qualitativ als auch quantitativ annähernd überein. Geringfügige Abweichungen, wie z. B. die unterschiedliche Steigung der  $\text{CO}_2$ -Kurven, ergeben sich lediglich für den Bereich, in dem Sauerstoff understöchiometrisch dosiert wird ( $>380^\circ\text{C}$ ).

Weil der Feed, von dem natürlichen Isotopenverhältnis des Sauerstoffs abgesehen, kein  $^{18}\text{O}$  beinhaltet, ist die Detektion  $^{18}\text{O}$ -haltiger Verbindungen (Abbildung 4.4 c) auf ein fehlerbehaftetes Auflösen der SSITKA-Messmatrix zurückzuführen. Ursache hierfür ist, dass unterschiedliche

Substanzen Fragmente auf gleichen Masse- zu Ladungsverhältnissen erzeugen. Beispielsweise sind die Anteile von  $^{1818}\text{CO}_2$ ,  $^{1618}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  an die Konzentration von  $^{16}\text{MAC}$  gekoppelt, was vor allem dem charakteristischen Verlauf oberhalb 380 °C zu entnehmen ist. Gemäß Literatur ist auszuschließen, dass Sauerstoff einmal dissoziativ an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, rekombiniert und desorbiert [Ott2004, Kam2007b, End2009].  $^{1618}\text{O}_2$  ist demnach nicht wirklich bei der TP-Reaktion präsent, sondern wird durch die Anwesenheit von  $^{16}\text{MAC}$  bedingt. Deshalb und aufgrund der Tatsache, dass die detektierte Menge unterhalb 500 ppm liegt, wird im Folgenden auf die Darstellung von  $^{1618}\text{O}_2$  verzichtet. In der gleichen Weise sind die Anteile von  $^{18}\text{MAC}$  und  $^{18}\text{CO}$  an die Konzentrationen der unmarkierten Totaloxida-tionsprodukte gekoppelt.



**Abbildung 4.4:** Konzentrationsprofile zweier TP-Reaktionen mit  $^{16}\text{MAC}$  und  $^{16}\text{O}_2$  an jeweils 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Die massenspektrometrische Analyse erfolgte mit der TP-Reaktion-Messmatrix (a) bzw. der SSITKA-Messmatrix (b und c). Die  $^{18}\text{O}$ -haltigen Komponenten sind vergrößert in c dargestellt. Die Linien repräsentieren Messpunkte, die Symbole dienen lediglich der besseren Visualisierung.

---

Es kann festgehalten werden, dass die Volumenanteile aller  $^{18}\text{O}$ -tragender Spezies im relevanten Temperaturbereich ( $<380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kleiner 700 ppm sind und die Verläufe der  $^{16}\text{O}$ -Verbindungen beider Messmethoden qualitativ und quantitativ übereinstimmen. Die aufgestellte SSITKA-Matrix ist demnach für die Analyse der Isotopenaustauschexperimente mit Methacrolein geeignet. Für das Reaktionssystem Acrolein wurde eine entsprechende Messmethode bereits in zahlreichen Vorarbeiten verifiziert [Kam2007a, End2009, Jek2012a].

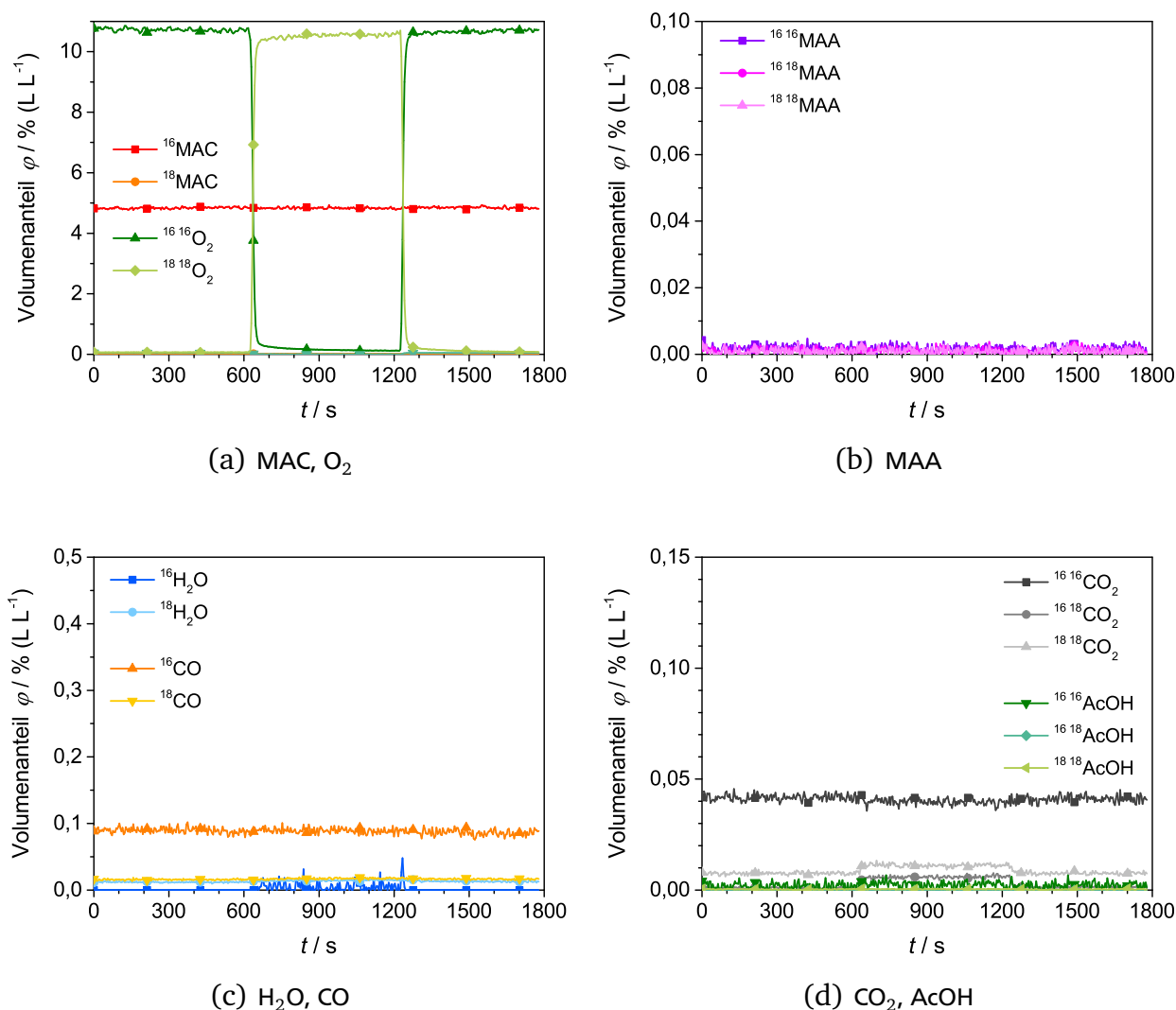
---

#### 4.2.2 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit MAC

---

##### **Konzentrationsverläufe**

Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die Konzentrationsprofile einer  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA bei  $315\text{ }^{\circ}\text{C}$  im leeren Rohrreaktor. Zu Beginn des Experiments bestand der Feed aus Methacrolein und  $^{16}\text{O}_2$ . Zum Zeitpunkt  $t=600\text{ s}$  wurde auf  $^{18}\text{O}_2$  umgestellt, nach weiteren 600 s erneut auf  $^{16}\text{O}_2$ . Da kein katalytisch aktives Material zugegen ist und bei dieser Temperatur Methacrolein noch nicht umgesetzt wird, bleiben alle Ströme, bis auf Sauerstoff, unverändert. Es werden weder  $^{18}\text{MAC}$  noch isotoopenmarkierte Totaloxidationsprodukte gebildet.

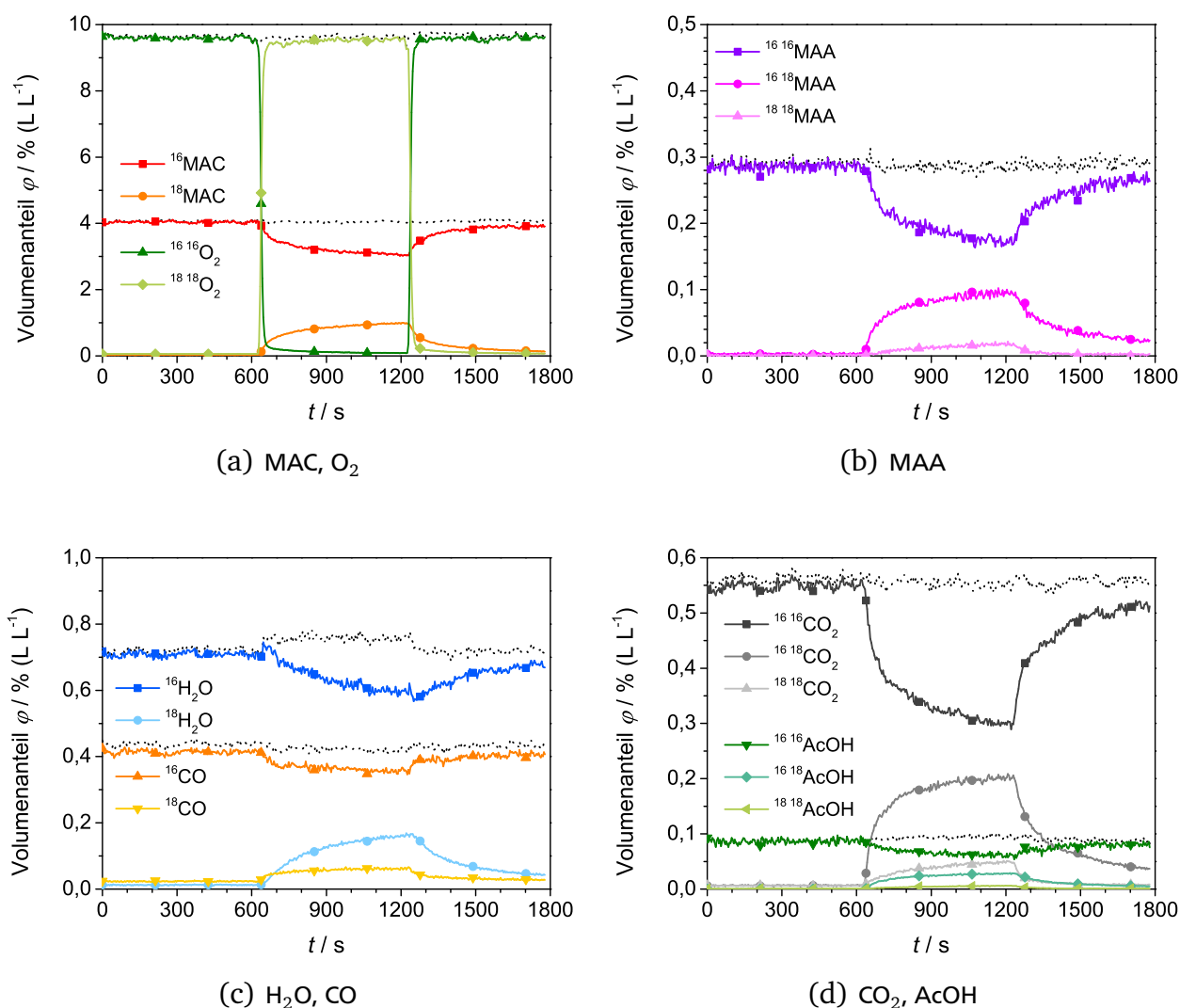


**Abbildung 4.5:** Volumenanteile einer <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA im Leerrohr mit 4,9 Vol.-% MAC und 10,8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Nach 600 s wird <sup>16</sup>O<sub>2</sub> sprunghaft durch <sup>18</sup>O<sub>2</sub> ersetzt ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)),  $T = 315^\circ\text{C}$ .

Ein vergleichbares Experiment am Mischoxid bei 315 °C kann Abbildung 4.6 entnommen werden. Da Methacrolein unter diesen Bedingungen umgesetzt wird, besteht der Gasstrom am Reaktorausgang aus Methacrolein, Methacryl- und Essigsäure sowie den Totaloxida-tionsprodukten. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich das Reaktionssystem, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, vor dem Isotopenwechsel bei 600 s, über einen Zeitraum von mehreren Stunden hinweg, im stationären Zustand befand.

Zunächst kann festgehalten werden, dass die Summen aller Komponenten, jeweils repräsen-tiert durch die gepunkteten schwarzen Linien, bei Austauschen von <sup>16</sup>O<sub>2</sub> gegen <sup>18</sup>O<sub>2</sub> konstant bleiben. Das heißt zum einen, dass analytisch alle Isotopologe erfasst werden, zum anderen

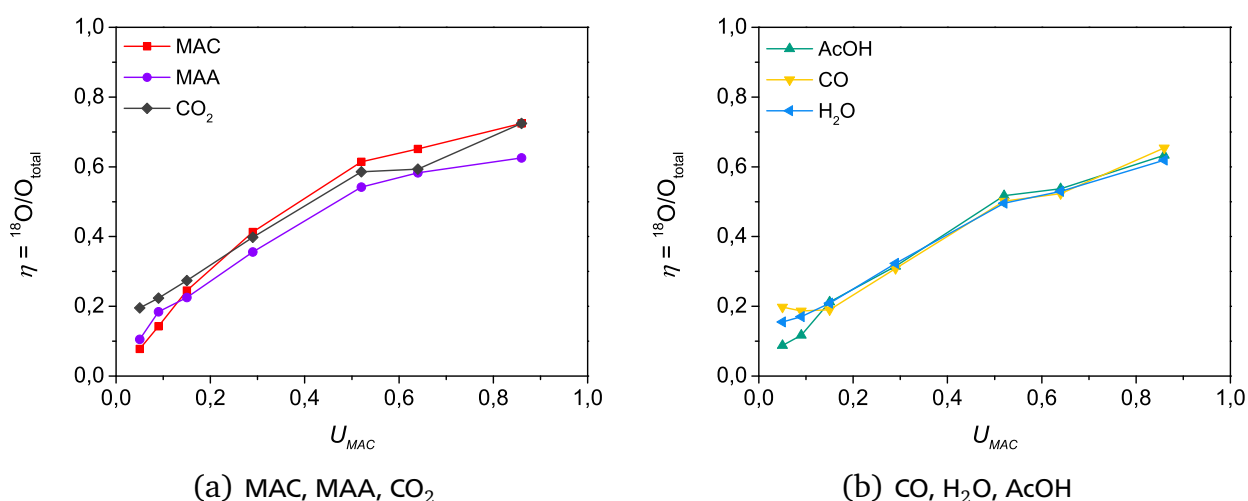
ist kein kinetischer Isotopeneffekt zu beobachten und es herrscht global Stationarität. Beachtenswert ist, dass das Edukt Methacrolein seinen Carbonylsauerstoff mit dem Katalysator austauscht. Dies ist gleichbedeutend damit, dass  $^{16}\text{O}$  stetig in das Mischoxid eingebaut wird. Als Konsequenz werden Methacrylsäure,  $\text{CO}_2$  und Essigsäure nicht nur einfach- sondern auch doppeltmarkiert gebildet. Für die SSITKA bei allen weiteren Temperaturen werden analoge Ergebnisse erhalten.



**Abbildung 4.6:** Volumenanteile einer  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA 4,8 Vol.-% MAC und 10,5 Vol.-%  $\text{O}_2$  an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Nach 600 s wird  $^{16}\text{O}_2$  sprunghaft durch  $^{18}\text{O}_2$  ersetzt ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)),  $T = 315^\circ\text{C}$ . Die gepunkteten Linien repräsentieren die Summen der Isotopologe einer Komponente.

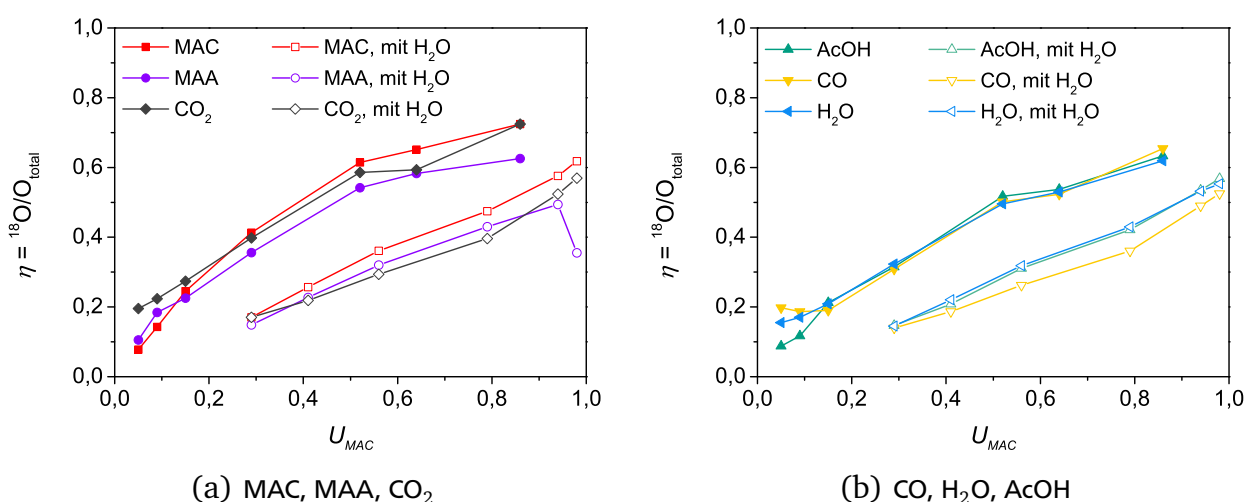
## Isotopologenverhältnisse

Auf Basis der Ströme am Reaktorausstritt am Ende der  $^{18}\text{O}_2$ -Phase, also nach insgesamt 1200 s, können, gemäß Abschnitt 4.1.3, die Isotopologenverhältnisse der einzelnen Komponenten ermittelt werden (Abbildung 4.7). Mit zunehmendem Methacrolein-Umsatz, was einer Zunahme der Temperatur entspricht, steigt nicht nur der Markierungsgrad aller Produkte an, sondern auch der des Edukts Methacrolein, bedingt durch die erhöhte Austauschrate zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und der Mischoxidoberfläche. Wie schon den Konzentrationsverläufen zu entnehmen, stehen Methacrolein und der Katalysatorbulk als  $^{16}\text{O}$ -Quelle zur Verfügung, auch wenn auf  $^{18}\text{O}_2$  umgeschaltet wurde. Aus diesem Grund ist zum einen der Grad der Markierung für CO und Wasser stets kleiner eins, zum anderen kann der der zweifach sauerstofftragenden Verbindungen, Methacryl- und Essigsäure sowie  $\text{CO}_2$ , Werte größer 0,5 annehmen.  $^{16}\text{O}$  wird demnach gleichmäßig auf alle Produkte verteilt. Insgesamt liegen alle Isotopologenverhältnisse innerhalb eines Bereichs, was darauf schließen lässt, dass allen Komponenten ein gemeinsames Aktivzentrum zugrunde liegt. Von den Umsätzen  $<20\%$  abgesehen, ist der Markierungsgrad von Methacrolein stets der höchste, dicht gefolgt von  $\text{CO}_2$  und Methacrylsäure. Deutlich darunter liegen Wasser, Essigsäure und CO, die in gleichem Maße  $^{18}\text{O}$  tragen. Die beobachtete Reihenfolge ist ein Hinweis darauf, dass die Adsorption von Methacrolein schneller verläuft als die Partial- und Totaloxidation des Substrats.



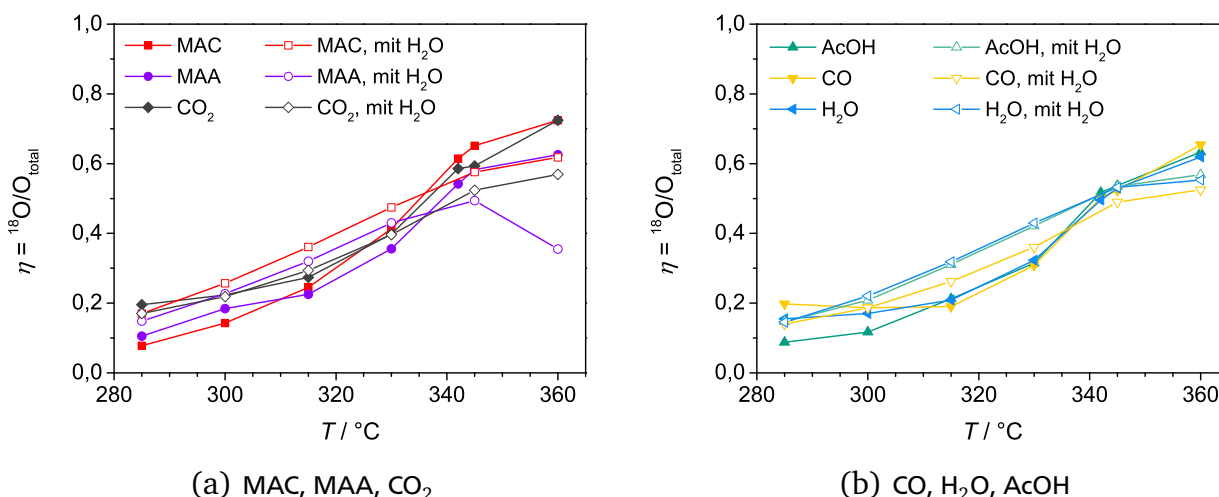
**Abbildung 4.7:** Isotopologenverhältnisse nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  in Abhängigkeit des MAC-Umsatzes (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

Aus der Gegenüberstellung der Isotopologenverhältnisse der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA in An- und Abwesenheit von Feedgaswasser (Abbildung 4.8) geht hervor, dass der Markierungsgrad aller Reaktanten unter Zusatz von Wasser kleiner ist als für das entsprechende Experiment ohne Wasser. Demnach wird dem Wasser entstammendes  $^{16}\text{O}$  sowohl in Methacrolein als auch in sämtlichen Produkten wiedergefunden. Erneut weist Methacrolein den höchsten Anteil an  $^{18}\text{O}$  auf, allerdings sind die Isotopologenverhältnisse der übrigen Verbindungen nahezu gleich. Obwohl Wasser unmarkiert dosiert wird, ist kein Überschuss an  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  zu verzeichnen. Folglich tauscht es ebenso wie der Aldehyd seinen Sauerstoff mit der Katalysatoroberfläche aus. Unter Zusatz von Wasser liegt der Markierungsgrad von  $\text{CO}_2$  etwas unterhalb von dem der Methacrylsäure. Ist Wasser anwesend, nimmt also die Einbaugeschwindigkeit des Gasphasensauerstoffs in die Säure zu Lasten von  $\text{CO}_2$  zu. Dies stimmt mit den Ergebnissen der TP-Reaktionen unter Variation des Wasseranteils (vgl. Kapitel 3.2.7) überein.



**Abbildung 4.8:** Isotopologenverhältnisse nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  in Abhängigkeit des MAC-Umsatzes. Die ungefüllten Symbole repräsentieren Messpunkte der Experimente ohne Zusatz von Wasser, gefüllte Symbole in Anwesenheit von 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

In Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 4.9) ist bis  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , was Umsätzen kleiner 90 % entspricht, der Markierungsgrad einer Komponente mit Wasser größer als ohne. Letzteres wird durch die gesteigerte Umsetzungsgeschwindigkeit bedingt.



**Abbildung 4.9:** Isotopologenverhältnisse nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Ungefüllten Symbole repräsentieren Messpunkte der Experimente ohne Zusatz von Wasser, gefüllte Symbole die in Anwesenheit von 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

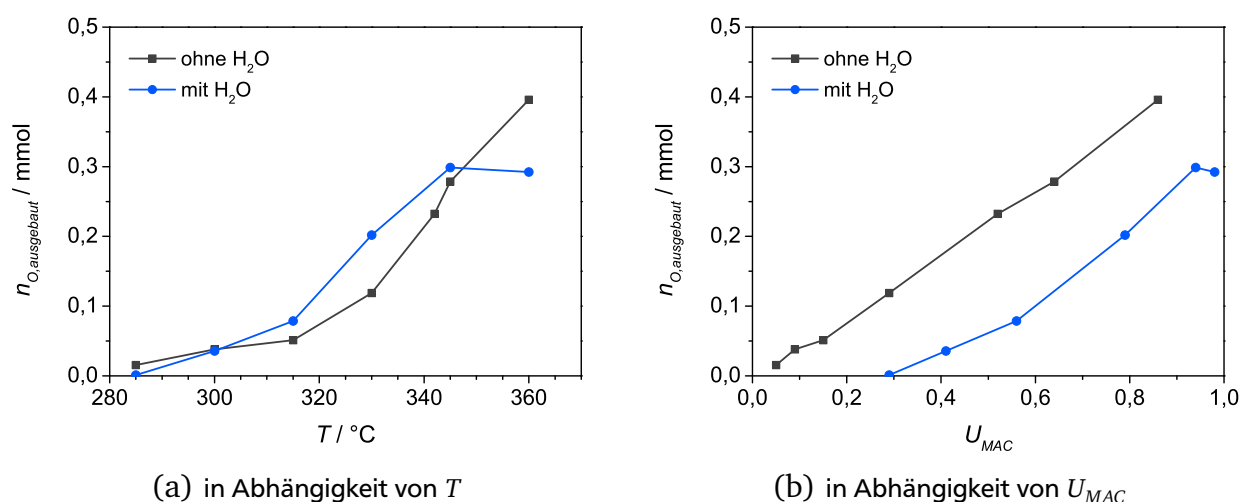
### Ausgebaute Sauerstoffmengen

Es ist erwiesen, dass Mo/V/W-Mischoxide, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, einen großen Teil ihres Bulksauerstoffs für Oxidationen an der Oberfläche bereitstellen [End2007, Kam2007a, Jek2012a]. Auf Basis der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA kann aus einer Bilanzierung über die ein- und austretenden Sauerstoffströme abgeschätzt werden, wieviel  $^{16}\text{O}$  in zehn Minuten aus dem Gitter eingebaut wird (s. Gleichung 4.11).

Abbildung 4.10 a bzw. b ist zu entnehmen, dass die mit dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge mit steigender Temperatur bzw. steigendem Umsatz zunimmt. In Gegenwart von Wasser ist zudem die bei einer Temperatur in 10 min zur Verfügung gestellte Menge an  $^{16}\text{O}$  höher als innerhalb des Experiments ohne Wasser. Dies kann auf die gesteigerte Aktivität und den damit verbundenen größeren Sauerstoffbedarf zurückgeführt werden. In Abhängigkeit des Umsatzes hingegen, wird unter Zusatz von Wasser weniger  $^{16}\text{O}$  des Mischoxidbulks ausgetauscht, da die Reaktion unter diesen Bedingungen selektiver verläuft und für die Partialoxidation weniger Sauerstoff benötigt wird als für die Totaloxidation.

Bei den hier diskutierten Sauerstoffmengen handelt es sich nicht um die maximal möglichen, die aus dem Katalysator ausgebaut werden können, sondern um jene, die in einem Zeitraum von zehn Minuten bereitgestellt werden. Der vollständige Ersatz von Bulk- $^{16}\text{O}$  durch Bulk- $^{18}\text{O}$  ist nicht möglich, weil mit Methacrolein und optional Wasser, bedingt durch den Austausch mit der Oberfläche, immer wieder  $^{16}\text{O}$  in das Mischoxid eingebracht wird. Demnach entscheidet





**Abbildung 4.10:** Die in 10 min mit dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit MAC in Abwesenheit und Gegenwart von 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

die Aktivität des Katalysators nur darüber, wie schnell die maximal mögliche Menge erreicht ist. Folglich ist die hier beschriebene Vorgehensweise durchaus geeignet, um die verschiedenen Reaktionsbedingungen (ohne bzw. unter Zusatz von Wasser) und Reaktionssysteme (Methacrolein bzw. Acrolein) zu vergleichen.

#### 4.2.3 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit ACR

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits einige  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Acrolein sowohl an sprühtrockneten (z.B. [Kam2007a, End2009]) als auch an hydrothermalpräparierten Mischoxiden [Jek2012a] vorgestellt. Da sich die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen mit denen der dort beschriebenen decken, wird im Folgenden auf die ausführliche Darstellung der Volumenanteile verzichtet und eine kurze Zusammenfassung gegeben:

- Die Summe der Isotopologenkonzentrationen einer einzelnen Komponente bleibt beim Umschalten auf  $^{18}\text{O}_2$  konstant, d.h. es ist kein kinetischer Isotopeneffekt zu beobachten. Dies gilt für alle beteiligten Reaktanten.
- Acrolein tauscht seinen Carbonylsauerstoff mit dem Katalysator aus, es entsteht  $^{18}\text{ACR}$ .
- Sämtliche mögliche Isotopologe werden gebildet, d.h. auch einfach- und zweifachmarkierte Acrylsäure und  $\text{CO}_2$ .

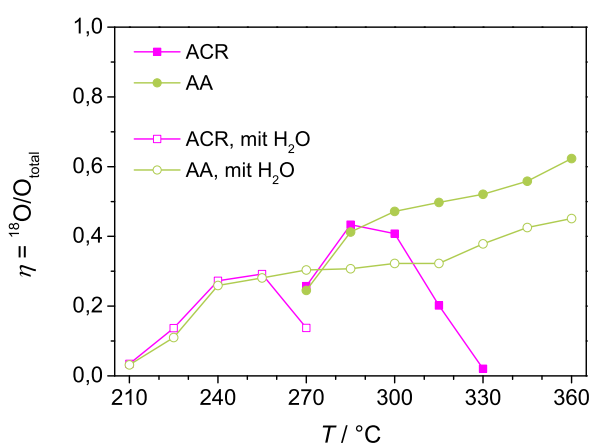
- Im Referenzexperiment im leeren Rohrreaktor bleibt die Entstehung von  $^{18}\text{ACR}$  und markierten Produkten aus. Alle Beobachtungen können demnach auf den Katalysator zurückgeführt werden.
- Bei 300 °C (ohne Zusatz von Wasser) bzw. 235 °C (mit Wasser) nimmt der Acroleinumsatz über die Dauer von 30 min um 0,1 % ab. Diese, wenngleich geringfügige Desaktivierung, ist Gegenstand einer genaueren Untersuchung in Kapitel 5.

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.1.3 werden aus den Volumenanteilen am Ende der  $^{18}\text{O}_2$ -Phase die Isotopologenverhältnisse ermittelt. In Übereinstimmung mit der Literatur steigen sie mit zunehmender Temperatur, entsprechend des größer werdenden Umsatzes, an (Abbildung 4.11). Die Abnahme von  $\eta_{\text{ACR}}$  ab 300 °C (ohne Wasser) bzw. 270 °C (mit Wasser) kann darauf zurückgeführt werden, dass Acrolein ab diesen Temperaturen nahezu vollständig verbraucht ist. Bis zu diesem Punkt jedoch, stimmen die Markierungsgrade von Acrolein und Acrylsäure überein.

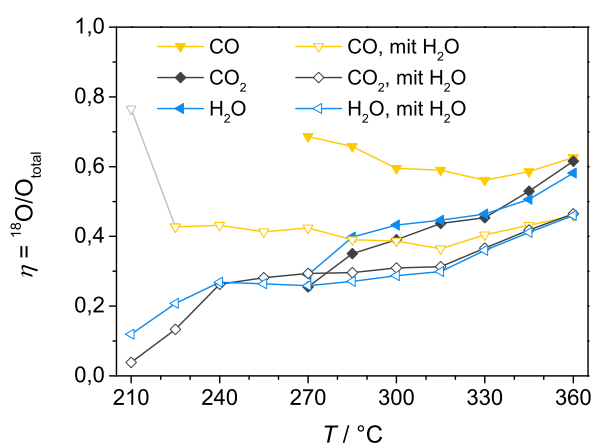
Allgemein liegen die Isotopologenverhältnisse von Acrolein, Acrylsäure, Wasser und  $\text{CO}_2$  innerhalb eines Bereichs, was die Schlussfolgerung zulässt, dass sie ein gemeinsames Aktivzentrum besitzen [Kam2007a, End2009]. Der Markierungsgrad von CO ist stets am höchsten und nimmt im Gegensatz zu den übrigen Komponenten mit steigender Temperatur ab. Endres führt den hohen Wert darauf zurück, dass CO vorrangig aus der Oxidation des Kettenrests und weniger aus der Carbonylgruppe des Acroleins entsteht. Daraus resultierend trägt nur ein geringerer Anteil des Produkts den unmarkierten Sauerstoff des Aldehyds [End2009].

Ab etwa 330 °C (ohne Wasser) bzw. 315 °C (mit Wasser) ist für die Markierungsgrade aller Komponenten, auch CO, ein stärkerer Anstieg zu verzeichnen. Ursache hierfür könnte sein, dass die Geschwindigkeit der Reoxidation und des Sauerstofftransports durch den Festkörper beschleunigt sind und aufgrund dessen ein höherer Anteil an  $^{18}\text{O}$  im Katalysator vorliegt. Dies erklärt auch, warum gleichermaßen die Isotopologenverhältnisse von Acrylsäure und die der Totaloxidaionsprodukte zunehmen.

Die Gegenwart von Wasser im Eingangsstrom führt dazu, dass die Markierungsgrade näher zusammenrücken. So liegen Acrolein, Acrylsäure und  $\text{CO}_2$  nun direkt aufeinander, während  $\text{CO}_2$  ohne den Zusatz von Wasser stets etwas niedriger markiert ist als Acrylsäure. Die Beobachtung von Jekewitz, dass das Isotopologenverhältnis von Wasser über alle Temperaturen hinweg nahezu konstant ist, kann nicht bestätigt werden [Jek2012a].



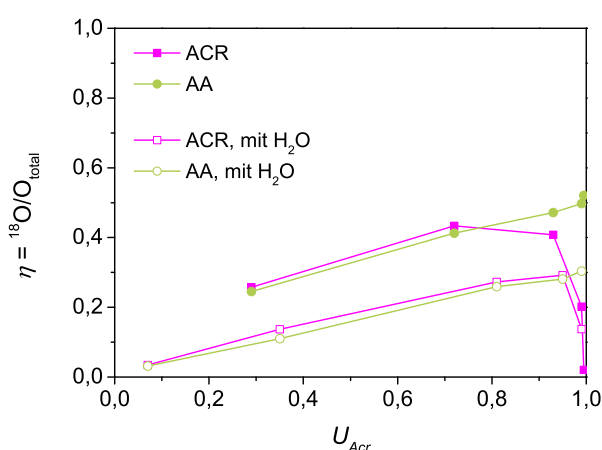
(a) ACR, AA



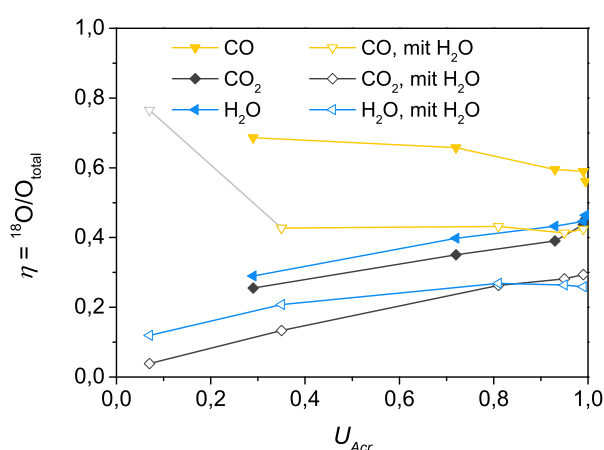
(b) CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

**Abbildung 4.11:** Isotopologenverhältnisse nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Ungefüllten Symbole repräsentieren Messpunkte der Experimente ohne Zusatz von Wasser, gefüllte Symbole die in Anwesenheit von 6,8 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

In Abhängigkeit des Umsatzes (Abbildung 4.12) ist der Markierungsgrad aller Reaktanten in Anwesenheit von Wasser niedriger als innerhalb des Experiments ohne Wasser. Wie bereits für Methacrolein ausgeführt, wird dies durch den Einbau von dem dem Wasser entstammenden  $^{16}\text{O}$  bedingt.



(a) ACR, AA

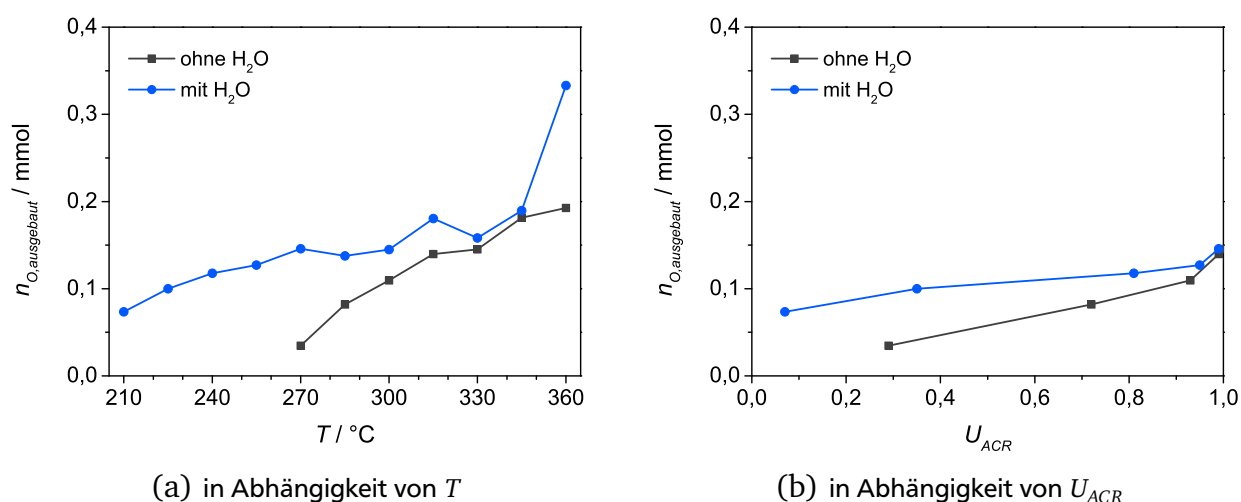


(b) CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

**Abbildung 4.12:** Isotopologenverhältnisse nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  in Abhängigkeit des ACR-Umsatzes. Ungefüllten Symbole repräsentieren Messpunkte der Experimente ohne Zusatz von Wasser, gefüllte Symbole die in Anwesenheit von 6,8 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

Die innerhalb von 10 min aus dem Mischoxid ausgebaute Sauerstoffmenge kann Abbildung 4.13 entnommen werden (vgl. Kapitel 4.1.3). Sie erhöht sich, aufgrund der gesteigerten Aktivität, mit zunehmender Temperatur. Ist darüber hinaus Wasser anwesend, ist die bei einer Temperatur von dem Festkörper bereitgestellte Menge an  $^{16}\text{O}$  größer als in Abwesenheit von Wasser, weil vergleichsweise mehr Acrolein umgesetzt wird. Da die Partialoxidation in Gegenwart von Wasser zudem selektiver verläuft, wäre zu erwarten, dass in Abhängigkeit des Umsatzes weniger Sauerstoff des Katalysators in den Reaktanten gefunden wird. Der beobachtete Trend ist jedoch gegenläufig (Abbildung 4.13 b).

Den in Kapitel 3.2.7 vorgestellten TP-Reaktionen ist zu entnehmen, dass die Steigerung der Aktivität unter Erhöhung des Wassereingangsstroms wesentlich ausgeprägter ist als die der Selektivität. Das heißt unter Zusatz von Wasser wird nicht nur die Partialoxidation, die formal lediglich ein O-Atom benötigt, sondern auch die Totaloxidation zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beschleunigt. Bei den aus der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ermittelten ausgebauten Sauerstoffmengen setzt sich demnach der in Summe erhöhte Sauerstoffbedarf bei gleichbleibendem Umsatz durch. Die bisher in der Literatur diskutierten Isotopenaustauschexperimente wurden an sprühgetrockneten Mischoxiden ausgeführt. Deren Selektivität wird durch die Anwesenheit von Wasser erheblich gesteigert, so dass unter diesen Reaktionsbedingungen weniger  $^{16}\text{O}$  des Festkörpers ausgebaut wird [End2009].



**Abbildung 4.13:** Die in 10 min mit dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit ACR in Abwesenheit und Gegenwart von 6,8 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

---

#### 4.2.4 Vergleich der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA von MAC und ACR

---

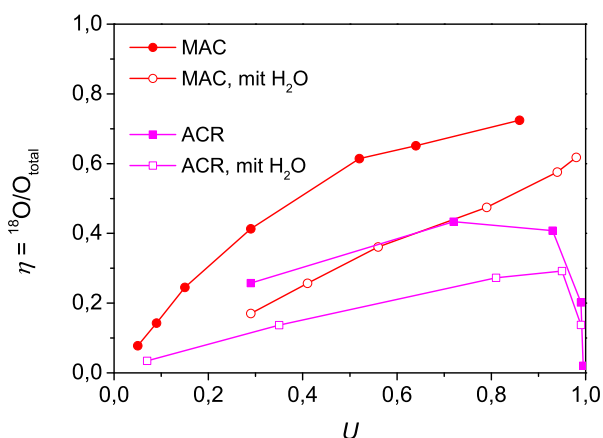
Beiden Reaktionssystemen ist gemein, dass der Aldehyd seinen Carbonylsauerstoff mit der Mischoxidoberfläche austauscht. Als Konsequenz treten die zweifach sauerstofftragenden Produkte nicht nur einfach-, sondern auch doppelt isotopenmarkiert auf. Generell werden jeweils alle möglichen Isotopologe gebildet. Aus den Markierungsgraden geht hervor, dass der Sauerstoff des Feedwassers in alle Produkte eingebaut wird. Weiterhin legen die Isotopologenverhältnisse nahe, dass alle Reaktanten sowohl bei der Umsetzung von Methacrolein als auch der von Acrolein jeweils ein gemeinsames Aktivzentrum besitzen.

Ab 315 °C (mit Wasser) bzw. 330 °C (ohne Wasser) steigen die Markierungsgrade aller Komponenten bei der Umsetzung von Acrolein noch einmal stärker an. Gleiches lässt sich auch für Methacrolein, wie beschrieben, in Abwesenheit von Wasser beobachten. Möglicherweise werden ab dieser Temperatur die Reoxidation und Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper beschleunigt.

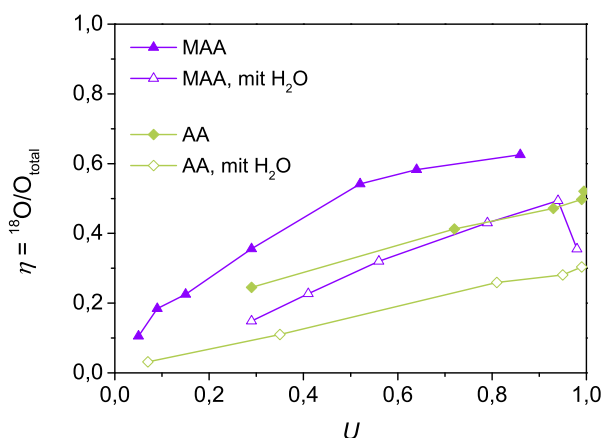
Ein wesentlicher Unterschied ist, dass CO innerhalb der Acroleinumsetzung deutlich stärker markiert ist als die übrigen Reaktanten. Endres führt das darauf zurück, dass das Totaloxidaionsprodukt vorzugsweise aus dem aliphatischen Ende des Aldehyds entsteht [End2009]. Für Methacrolein lässt sich ein solcher Zusammenhang nicht ableiten.

Abbildung 4.14 zeigt exemplarisch für MAC/ACR bzw. MAA/AA, dass die Isotopologenverhältnisse der Partialoxidation von Acrolein niedriger sind als bei der von Methacrolein.

Weiterhin ist bis zum Erreichen des Totalumsatzes die dem Reaktionssystem Acrolein zur Verfügung gestellte Sauerstoffmenge des Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur, gemäß der höheren Aktivität, wesentlich höher als für Methacrolein (Abbildung 4.15 a). Bezogen auf den Umsatz verhält es sich umgekehrt, weil der Sauerstoffbedarf der weitaus unselektiver verlaufenden Oxidation von Methacrolein größer ist (Abbildung 4.15 b). Acrolein entzieht dem Katalysator demnach bei gleichem Umsatz verhältnismäßig weniger  $^{16}\text{O}$ . In der Literatur wird vermutet, dass die Reaktion von der Versorgung mit Gittersauerstoff limitiert wird [Jek2012a]. Sofern unabhängig von dem Aldehyd für die Reoxidation der Mischoxidoberfläche die gleichen Mechanismen vorliegen, bedeutet das im Umkehrschluss, dass die Methacroleinoxidation nicht durch mangelnde Bereitstellung von Sauerstoff eingeschränkt wird.

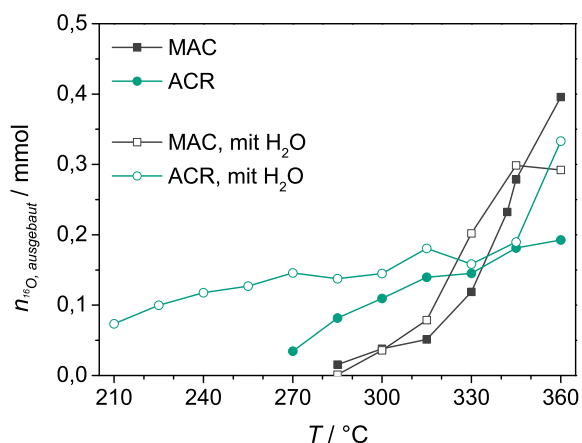


(a) MAC, ACR

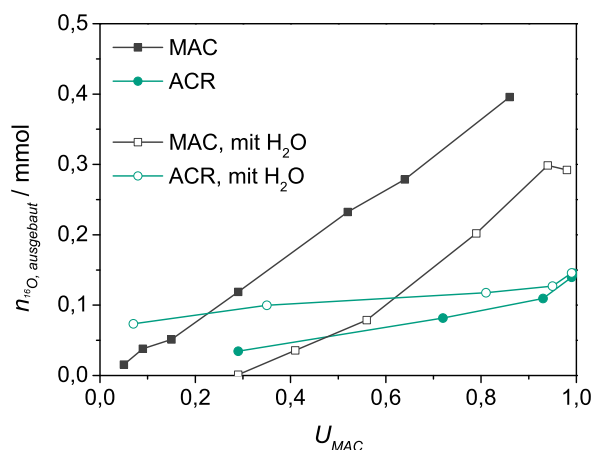


(b) MAA, AA

**Abbildung 4.14:** Vergleich der Isotopologenverhältnisse von MAC und ACR (a) sowie MAA und AA (b) nach 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$ . Ungefüllte Symbole repräsentieren Messpunkte der Experimente ohne Zusatz von Wasser, gefüllte Symbole die in Anwesenheit von Wasser (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).



(a) gegen  $T$



(b) gegen  $U$

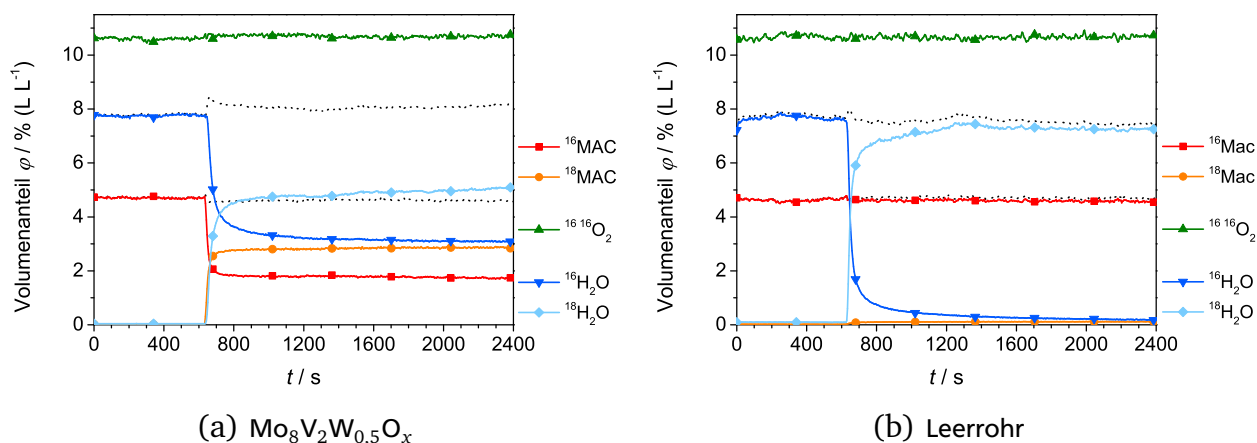
**Abbildung 4.15:** Die in 10 min mit dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit MAC bzw. ACR. Ungefüllte Symbole repräsentieren Messpunkte der Experimente ohne Zusatz von Wasser, gefüllte Symbole die in Anwesenheit von Wasser (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

Wie beschrieben, überwiegt für Acrolein unter Zusatz von Wasser die Aktivitätszunahme, so dass trotz der gesteigerten Selektivität in Summe mehr  $^{16}\text{O}$  des Mischoxids in die Reaktanten eingebracht wird. Bei der Umsetzung von Methacrolein hingegen scheint die Geschwindigkeit der Partialoxidation anteilig stärker zuzunehmen, da in diesem Fall die ausgebaute Sauerstoffmenge in Anwesenheit von Wasser um ein Vielfaches kleiner ist. Der flachere Verlauf

für Acrolein könnte ebenfalls darauf zurückgeführt werden, dass die Umsetzung in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem die Geschwindigkeit der Oberflächenreoxidation klein ist gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit. Methacrolein, das erst bei hohen Temperaturen vollständig abreagiert, wird dagegen ausreichend mit Sauerstoff versorgt.

#### 4.2.5 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit MAC

Zur Beleuchtung des Reaktionspfads des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs wurden Isotopenaustauschexperimente mit  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  durchgeführt. Der dabei eingesetzte Katalysator wurde, wie in Abschnitt 4.1.2 erörtert, mit einem vollständigen TP-Reaktionsprogramm vorbehandelt und die erste Temperatur unter Reaktionsgas, bis zum Erreichen der Stationarität (mindestens 3 h) gehalten. Im Gegensatz zur  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA, wurde  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  für 30 an Stelle von 10 min dosiert. Die Volumenanteile eines solchen Experiments bei 100 °C sind in Abbildung 4.16 a dargestellt.



**Abbildung 4.16:** Konzentrationsprofile einer  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit jeweils 4,7 Vol.-% MAC und 10,6 Vol.-%  $\text{O}_2$  bei 100 °C an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (a) bzw. bei 200 °C im Leerrohr (b). Nach 600 s wird  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  sprunghaft durch  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ersetzt ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

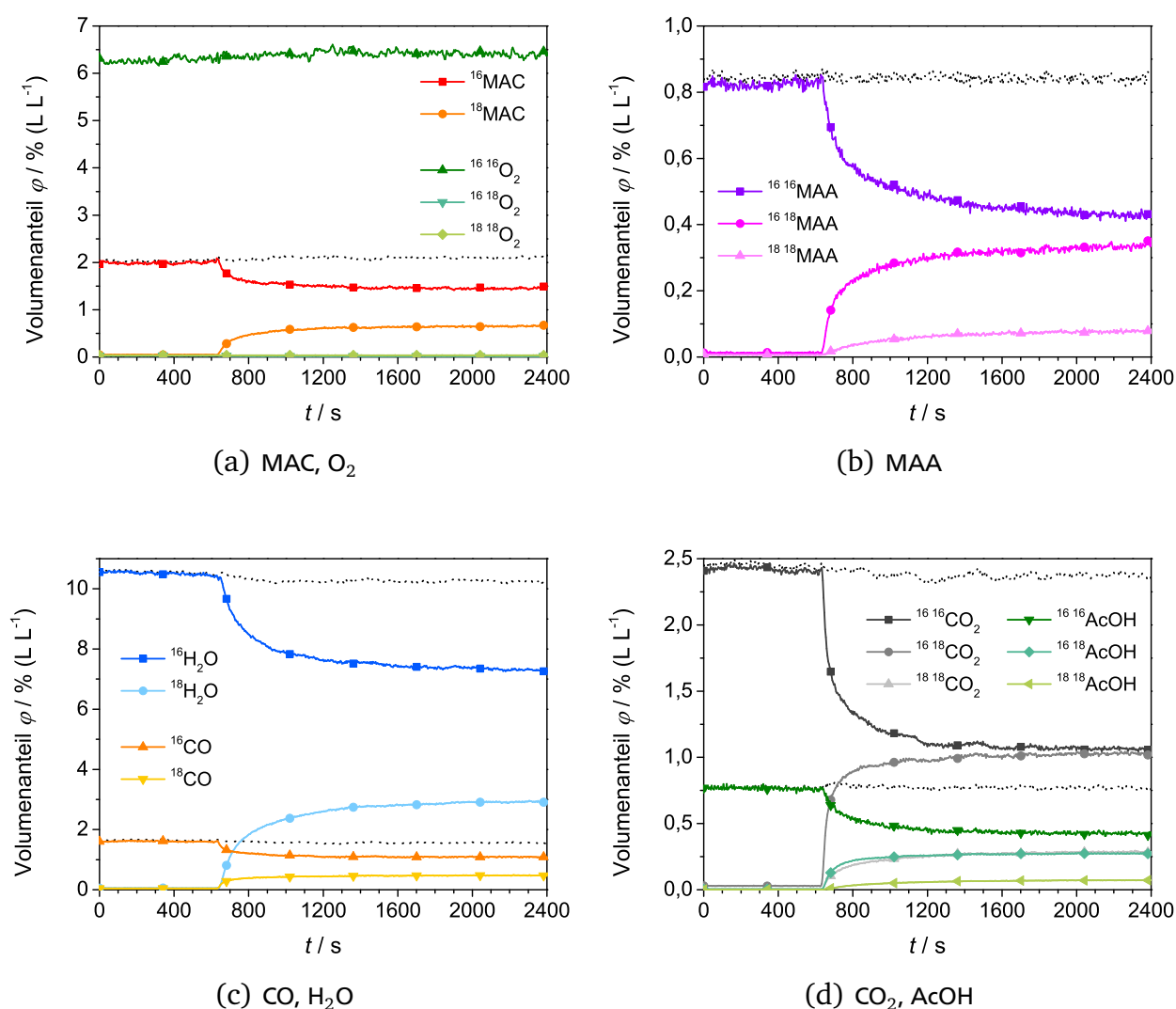
Bemerkenswerterweise erfolgt ein Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und dem Aldehyd, obwohl Methacrolein bei dieser Temperatur noch nicht umgesetzt wird. Darüber hinaus ist die Zeitskala, bis sich ein nahezu konstantes Verhältnis von  $^{16}\text{MAC}/^{18}\text{MAC}$  einstellt, recht kurz. Auf Basis der TPO (vgl. Kapitel 3.2.3) und vorangegangenen Arbeiten [Kun2003, Kam2007a, Jek2012a] kann ausgeschlossen werden, dass unterhalb von 150 °C Gasphasensauerstoff in den Festkörper eingebaut wird. So steht unter diesen Bedingungen

---

lediglich Methacrolein des Feeds als  $^{16}\text{O}$ -Quelle zur Verfügung. Dass die beobachteten Effekte tatsächlich auf die Anwesenheit des Katalysators zurückzuführen sind, kann den Volumenanteilen eines Referenzexperiments im leeren Rohrreaktor entnommen werden (Abbildung 4.16 b). In diesem wird kein  $^{18}\text{MAC}$  gebildet.

Bedingt durch den Austausch zwischen Methacrolein und Wasser entstehen bei Reaktionstemperatur, exemplarisch für  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $U_{\text{MAC}} = 55\%$ ) in Abbildung 4.17 gezeigt, alle möglichen Isotopologe der Produkte. Gemischt- bzw. doppeltmarkierter Sauerstoff wird nicht detektiert, weil  $^{16}\text{O}_2$ , einmal dissoziativ an der Oberfläche adsorbiert, nicht rekombiniert [Kam2007a]. Wie schon anhand der bei der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA beobachteten Markierungsgrade diskutiert, sind die Ergebnisse der vorliegenden Experimente mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  der direkte Nachweis, dass Wasser seinen Sauerstoff über den Festkörper in die Reaktanten einbringt.





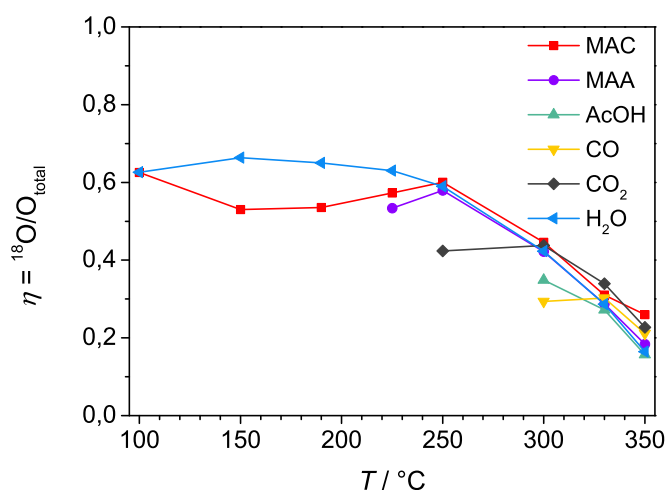
**Abbildung 4.17:** Konzentrationsprofile einer  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit 4,7 Vol.-% MAC und 10,6 Vol.-%  $\text{O}_2$  an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 330 °C. Nach 600 s wird  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  sprunghaft durch  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ersetzt ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Die Markierungsgrade werden aus den Volumenanteilen am Ende der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Phase, nach 30 min, berechnet (Abbildung 4.18). Die Isotopologenverhältnisse von Methacryl- und Essigsäure sowie den Totaloxidationsprodukten werden ab der Temperatur angegeben, bei der die Volumenanteile vom Untergrund der Messung unterschieden werden können, deren Entstehung also merklich einsetzt.

Bis einschließlich 150 °C wird Methacrolein nicht umgesetzt, das heißt die einzig mögliche Quelle für  $^{18}\text{O}$  ist der Austausch mit Gasphasenwasser über den Katalysator. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit zunehmender Temperatur ein Teil der Hydroxylgruppen, die als Adsorptionszentren für den Aldehyd fungieren, von der Festkörperoberfläche desorbiert

[Kra2000, End2009]. In Einklang damit steht die Beobachtung, dass das Isotopologenverhältnis von Methacrolein zunächst abnimmt. Ab 190 °C steigt der Anteil an  $^{18}\text{MAC}$ , aufgrund der zunehmenden katalytischen Aktivität des Mischoxids, an. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur, nimmt die Beteiligung von Gasphasensauerstoff an der Reaktion zu, so dass entsprechend mehr  $^{16}\text{O}$  in die Reaktanten eingebaut wird. Als Resultat sinken die Markierungsgrade. Im Rahmen der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA verhielt es sich genau umgekehrt (vgl. Abbildung 4.9), da in diesem Fall mit steigendem Umsatz eine größere Menge an  $^{18}\text{O}$  über die Reoxidation des Festkörpers in die Produkte gelangte.

Wie zu erwarten, liegen die Isotopologenverhältnisse auch bei der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA innerhalb einer Größenordnung, so dass erneut darauf geschlossen werden kann, dass alle Komponenten ein gemeinsames Aktivzentrum besitzen. Dies gilt insbesondere für Methacrolein, Methacrylsäure, Wasser und  $\text{CO}_2$ , die über weite Bereiche gleich stark markiert sind.



**Abbildung 4.18:** Isotopologenverhältnisse nach 30 min unter  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in Abhängigkeit der Temperatur (Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ).

### 4.3 Zusammenfassung der SSITKA

Mittels der Isotopenaustauschexperimente mit  $^{18}\text{O}_2$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  kann nachgewiesen werden, dass Methacrolein, ebenso wie Acrolein, den Carbonylsauerstoff mit dem Katalysator austauscht. Da auch Wasser reversibel an der Mischoxidoberfläche adsorbiert, bringt es ebenfalls seinen Sauerstoff in die Reaktanten ein. Die schon bei den TP-Reaktionen beobachtete deutlich gesteigerte Aktivität gegenüber Acrolein, wird durch die bei einer Temperatur höheren, in 10 min vom Katalysator bereitgestellten, Sauerstoffmenge bestätigt.

---

Phänomenologisch stimmen die Ergebnisse beider Aldehyde überein, so dass daraus geschlossen werden kann, dass der erste Schritt des Reaktionsnetzes, die Adsorption von Methacrolein bzw. Acrolein an den mit Wasser ausgebildeten Hydroxylgruppen des Katalysators, gleich ist. Ausgehend von diesem Reaktionsintermediat wird die Partial- oder Totaloxidation des Substrats eingeleitet. Dabei gilt offenbar, dass Methacrylsäure entweder von der Oberfläche desorbiert bzw. bei höherer Verweildauer weiter zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird oder zu Essigsäure und CO zerfällt. Da der Austausch zwischen Methacrolein und Wasser über das Mischoxid bereits unterhalb von 100 °C erfolgt, ist davon auszugehen, dass die Adsorption des Aldehyds nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Reaktionsnetzes ist. Die verringerte Aktivität muss demnach von einem darauf folgenden Schritt, wie beispielsweise der Desorption von Methacrylsäure oder der Reoxidation des Festkörpers, bedingt werden. Weiterhin könnte die Ausbildung von Coke dazu führen, dass aktive Zentren blockiert werden und die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Es kann also festgehalten werden, dass Methacrolein schnell mit der Oberfläche austauscht, aber nur langsam umgesetzt wird.

Im nachfolgenden Abschnitt soll innerhalb von Aldehyd-Austauschexperimenten beleuchtet werden, welche Änderung die katalytische Performance erfährt, wenn unter sonst stationären Bedingungen von Acrolein auf Methacrolein umgestellt wird. Daraus soll die Beeinflussung durch einzelne mechanistische Teilschritte, wie etwa die Reoxidationsgeschwindigkeit des Festkörpers, abgeleitet werden.



---

## 5 Aldehyd-Austausch und Co-Feed-Experimente

Der Fokus der bisherigen Arbeit lag auf transienten Experimenten mit Methacrolein oder Acrolein, aus deren direktem Vergleich Rückschlüsse auf mechanistische Unterschiede der Partialoxidationen gezogen wurden. Das vorliegende Kapitel hingegen beschäftigt sich mit der Änderung der katalytischen Performance, wenn ein Aldehyd unter sonst stationären Bedingungen durch den anderen ersetzt wird. Im Vordergrund steht dabei die Zeitskala auf der sich Aktivität und Selektivität als Antwort auf diese „Störung“ verändern. Die daraus erarbeitete zentrale These wird innerhalb des zweiten Abschnitts im Rahmen von Co-Feed-Experimenten, bei denen Methacrolein und Acrolein zeitgleich an dem Mischoxid umgesetzt werden, überprüft und weiterentwickelt.

---

### 5.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

---

Die Aldehyd-Austausch- und Co-Feed-Experimente erfolgten an der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Kinetikapparatur mit Quarzglasrohrreaktor und *online*-Massenspektrometrie zur Gasphasenanalyse. Zur Vorbehandlung wurden jeweils 50 mg des hydrothermalpräparierten Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  einem vollständigen TP-Reaktionsprogramm (s. Abbildung 3.3) mit Methacrolein unterworfen. Im Anschluss wurde der Katalysator bei 400 °C unter 10 % Sauerstoff über einen Zeitraum von 60 min reoxidiert und unter Inertgas (Helium) auf die erforderliche Temperatur abgekühlt. Darauf folgten die MAC-ACR-Austausch- bzw. Co-Feed-Experimente.

---

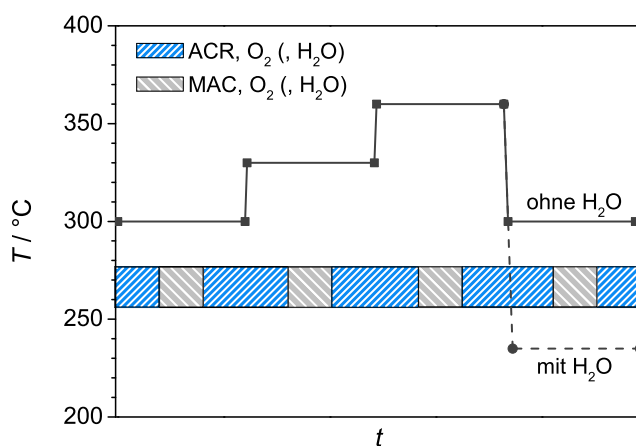
#### 5.1.1 MAC-ACR-Austauschexperimente

---

Der Aldehyd-Austausch wurde bei 300, 330 und 360 °C (ohne Wasser) bzw. 300, 330, 360 und 235 °C (unter Zusatz von 7,8 Vol.-% Feedwasser) durchgeführt (Abbildung 5.1). Der Gesamtvolumenstrom betrug stets  $20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP). Unter isothermen Bedingungen wurde Reaktionsgas, bestehend aus 5 Vol.-% Acrolein und 10,5 Vol.-% Sauerstoff für mehrere Stunden

zur Stationarität über das Mischoxid geleitet. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde Acrolein sprunghaft durch 5 Vol.-% Methacrolein ersetzt und, sofern nicht anders angegeben, nach einer Stunde erneut auf Acrolein umgestellt. Die Dauer der einzelnen Acrolein-Dosierphasen richtete sich dabei nach der Zeit, die zum Erreichen des stationären Zustands erforderlich war. Eine Ausnahme bildeten hier die Untersuchungen bei 300 °C (ohne Wasser) bzw. 235 °C (mit Wasser) bei denen der Katalysator stetig desaktivierte und sich die Zusammensetzung der Ausgangsströme entsprechend kontinuierlich veränderte. Um Letzteres näher zu beleuchten und die Reproduzierbarkeit der Beobachtung zu prüfen, wurde der Austausch bei 300 °C (ohne Wasser) im Anschluss an die Messung bei 360 °C wiederholt.

Darüber hinaus wurden Referenzexperimente durchgeführt, die zeigen sollten, dass die erhaltenen Zeitskalen auf die Anwesenheit des Mischoxids und nicht auf eine Verweildauer der Reaktanten in der Apparatur zurückzuführen sind. Hierfür wurde am Katalysator unter steter Dosierung von 4,6 Vol.-% Acrolein der Sauerstoffstrom (10,1 Vol.-%) abgestellt. Weiterhin wurde im leeren Rohrreaktor bei 360 °C Methacrolein einem konstanten Sauerstoffstrom zu- und weggeschaltet.



**Abbildung 5.1:** Das im Zuge der Methacrolein-Acrolein-Austauschexperimente durchlaufene Temperaturprogramm. Zur näheren Untersuchung eines Desaktivierungsprozesses wird die Messung im Anschluss an 360 °C bei 300 bzw. 235 °C wiederholt.

---

### 5.1.2 Co-Feed-Experimente

---

Die Aldehyd-Co-Feed-Experimente wurden sowohl temperaturprogrammiert als auch unter stationären Versuchsbedingungen durchgeführt (Abbildung 5.2). Für das temperaturprogrammierte Co-Feed-Experiment wurden Methacrolein, Acrolein und Sauerstoff über den Katalysator geleitet und mit einer Rate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  ausgehend von  $100^\circ\text{C}$  auf  $480^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Der beschriebene Versuchsablauf erfolgte für die folgenden Verhältnisse von Methacrolein/Acrolein:

- 4,0 Vol.-% MAC, 4,3 Vol.-% ACR und 9,0 Vol.-% Sauerstoff (MAC:ACR etwa 1:1)
- 3,8 Vol.-% MAC, 0,5 Vol.-% ACR und 8,8 Vol.-% Sauerstoff (MAC:ACR etwa 8:1)

Bedingt durch den apparativen Aufbau betrug der Gesamtvolumenstrom dabei  $24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP). Die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse mit den übrigen dieser Arbeit, die bei  $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP) generiert wurden, ist Bestandteil von Abschnitt 5.3.3. Für Methacrolein/Acrolein im Verhältnis 1:1 wurde der Katalysator im Anschluss an die TP-Reaktion für 90 min bei  $400^\circ\text{C}$  mit 10 Vol.-% Sauerstoff reoxidiert und auf  $270^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Dosieren von Reaktionsgas wurde die Temperatur so lange gehalten, bis Stationarität erreicht war. Im Anschluss wurde mit  $2 \text{ K min}^{-1}$  um 15 K aufgeheizt. Die isothermen Experimente wurden bei  $285, 300, 315, 330, 345$  und  $360^\circ\text{C}$  wiederholt.

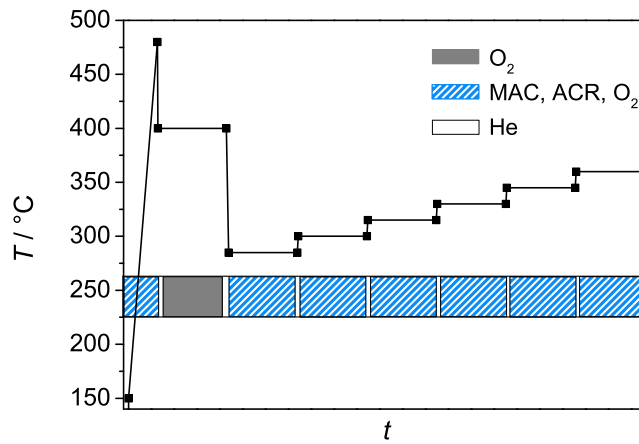
Zur Überprüfung der Analytik und letztlich als Referenz zu der Umsetzung am Katalysator, wurden die TP-Reaktionen mit den angegebenen Konzentrationsverhältnissen zusätzlich im Leerrohr durchgeführt.

---

### 5.1.3 Datenerfassung und Auswertung

---

Die Zusammensetzung der Ströme am Reaktoraustritt wurde mittels Quadrupolmassenspektrometrie ermittelt (s. auch Abschnitt 3.1.4). Für die Analyse wurde eine Methode entwickelt, bei der die für die TP-Reaktionen mit Methacrolein angewandte Messmatrix um die  $m/z$ -Verhältnisse der Molekülpeaks von Acrolein und Acrylsäure erweitert wurde. Aus den erhaltenen Volumenanteilen wurden, gemäß Kapitel 3.1.5, die Kenngrößen Umsatz, Ausbeute und Selektivität sowie die Elementbilanzen bestimmt. Die Methacrolein/Acrolein-Messmatrix



**Abbildung 5.2:** Temperaturprogramm des Aldehyd-Co-Feed-Experiments, bestehend aus einer TP-Reaktion bis 480 °C mit anschließender Reoxidation der Katalysatoroberfläche sowie isothermen Messungen zwischen 285 und 360 °C.

ist Tabelle 9.8 des Anhangs zu entnehmen. Weiterhin wurde aus Gleichung 5.1 der umgesetzte Stoffmengenstrom an Methacrolein bzw. Acrolein ermittelt:

$$\dot{n}_i = \frac{p\dot{V}_{ges}^{ein}}{RT} \left( \varphi_i^{ein} - F\varphi_i^{aus} \right) \quad (5.1)$$

$\dot{n}_{i,umgesetzt}$ : umgesetzter Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  am Reaktorausgang

$p$ : Druck

$\dot{V}_{ges}^{ein}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang

$R$ : universelle Gaskonstante

$T$ : Temperatur

$F$ : Volumenkorrekturfaktor gemäß Gleichung 3.4

$\varphi_i^{aus}$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Ausgangsvolumenstrom

$\varphi_i^{ein}$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Eingangsvolumenstrom

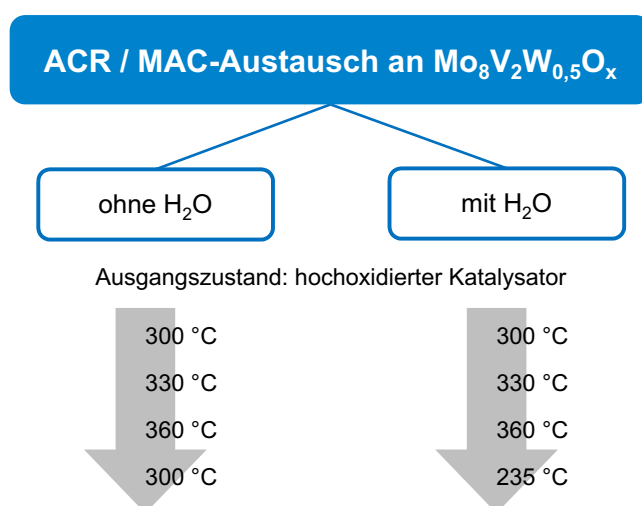


---

## 5.2 Methacrolein-Acrolein-Austausch

---

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Austauschexperimente geben Aufschluss darüber, welche Änderung die katalytische Performance erfährt, wenn Acrolein unter Reaktionsbedingungen durch Methacrolein ersetzt wird. Der zeitliche Verlauf mit der sich die Konzentrationen dem neuen stationären Zustand nähern, erlaubt es, die Dynamik einzelner mechanistischer Schritte abzuleiten. Des Weiteren kann aus dem Rücktausch eine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern sich die Festkörperoberfläche durch Methacrolein verändert. Im Fokus steht zunächst der Aldehyd-Austausch bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Abbildung 5.3). Unter Berücksichtigung von Referenzexperimenten, wird das Zusammenspiel aus der Geschwindigkeit der Substratoxidation und der Katalysator-Reoxidation aufgezeigt. Eine zentrale Rolle in der Diskussion nimmt dabei der Reduktionsgrad der Oberfläche ein. Das Kapitel schließt mit den Austausch-Experimenten in Gegenwart von Feedwasser.



**Abbildung 5.3:** Schematische Übersicht über die durchgeführten Aldehydaustauschexperimente.

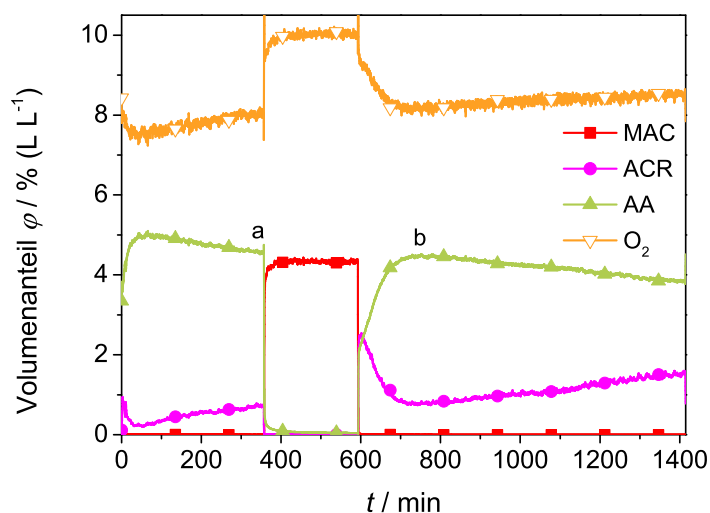
---

### 5.2.1 Austausch bei 300 °C am oxidierten Katalysator

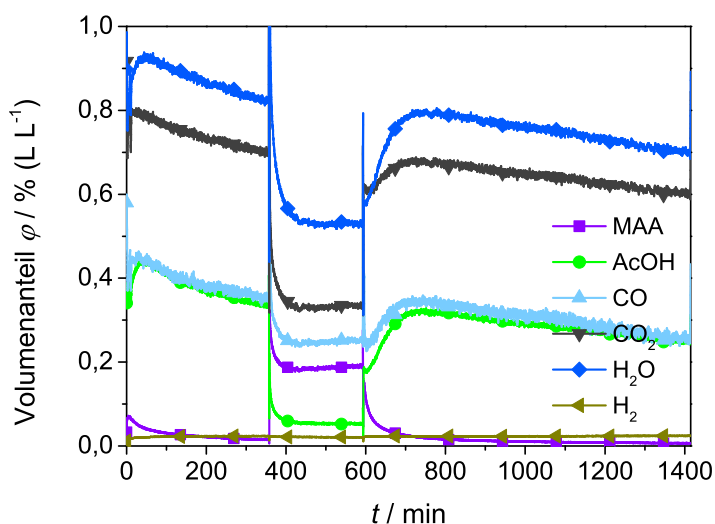
---

Abbildung 5.4 zeigt die Konzentrationsprofile und den Temperaturverlauf in der Katalysatorschüttung des vollständigen Aldehyd-Austauschexperiments bei 300 °C. Im Moment des Umschaltens auf Methacrolein bricht die katalytische Aktivität ein und der Umsatz nimmt von  $U_{\text{ACR}}=96\%$  auf  $U_{\text{MAC}}=12\%$  ab. Darüber hinaus ist deutlich zu erkennen, dass das Mischoxid in den Phasen, in denen der Feed aus Acrolein und Sauerstoff besteht (bis 360 min und ab etwa 600 min), desaktiviert und auch nach mehreren Stunden keine Stationarität zu erreichen

ist. Als Resultat nimmt auch die Temperatur der Katalysatorschüttung kontinuierlich ab, da weniger Reaktionswärme freigesetzt wird (Abbildung 5.5). Hervorzuheben ist zudem, dass der Umsatz an Acrolein direkt im Anschluss an den Rücksprung zunächst ansteigt und ein Maximum bei 700 min durchläuft (b), das von den Konzentrationsverhältnissen in etwa dem Endpunkt der ersten Acrolein-Dosierphase (a) entspricht.

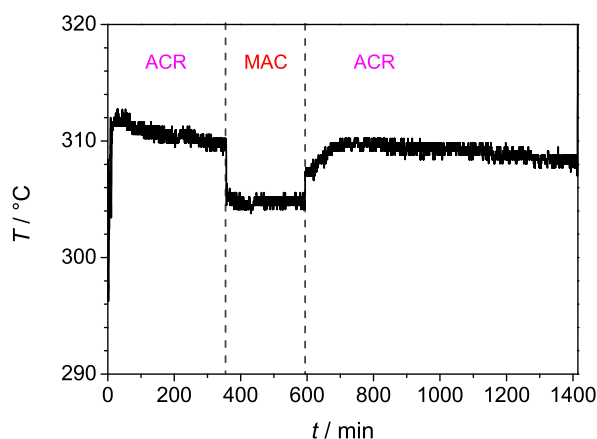


(a) MAC, ACR, AA, O<sub>2</sub>



(b) MAA, AcOH, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O

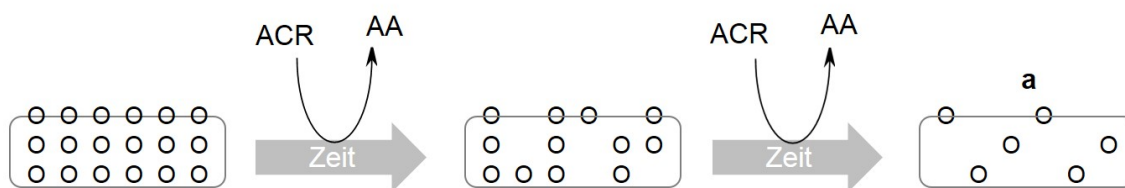
**Abbildung 5.4:** Aldehyd-Austausch an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> bei 300 °C mit 4,9 Vol.-% ACR bzw. 4,9 Vol.-% MAC und 10,1 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 360 und 600 min,  $V_{ges}=20 \text{ mL min}^{-1}$ ). Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Visualisierung.



**Abbildung 5.5:** Temperaturverlauf in der Katalysatorschüttung während des Aldehyd-Austauschs bei einer Ofentemperatur von 300 °C. Die Abnahme während der ACR-Phasen ist auf die Desaktivierung und die entsprechend kleinere freigesetzte Reaktionswärme zurückzuführen (50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Mechanistisch lassen sich die Beobachtungen wie folgt interpretieren: der Katalysator befindet sich zu Beginn des Experiments im hochoxidierten Zustand (Abbildung 5.6). Entsprechend groß ist die Aktivität gegenüber Acrolein und nimmt bis 45 min zu. Im weiteren Verlauf verarmt das Mischoxid an Sauerstoff, da die Geschwindigkeit der Reoxidation bzw. des Sauerstofftransports aus dem Bulk an die Oberfläche bei dieser Temperatur nicht ausreicht, um die schnell verlaufende Reaktion zu bedienen.

#### 1. ACR-Phase: schnelle Aldehydoxidation, langsame Oberflächenreoxidation

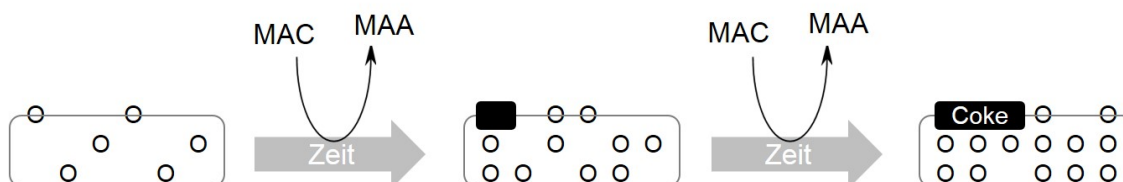


**Abbildung 5.6:** Desaktivierung in der ersten ACR-Phase: Ausgehend vom hochoxidierten Zustand, verarmt der Katalysator zunehmend an Sauerstoff, da die Geschwindigkeit der Reoxidation kleiner ist als die Rate der ACR-Oxidation.

Die Umsetzung von Methacrolein hingegen, besitzt per se eine wesentlich geringere Reaktionsrate. Bei Wechsel auf dieses Molekül (Abbildung 5.7) entstehen zunächst größere Mengen an Methacrylsäure und den Totaloxidationsprodukten. Im Anschluss stellt sich relativ schnell (ca. 10 min) ein über den Zeitraum von 200 min konstanter Umsatz von lediglich 12 % ein.

Wie bereits diskutiert, könnte dies auf die Ausbildung von fest an die Oberfläche gebundenen Depositen zurückzuführen sein. Weiterhin scheint der Sauerstoffnachtransport an die Katalysatoroberfläche bei 300 °C hinreichend schnell für die langsame Methacrolein-Oxidation zu sein.

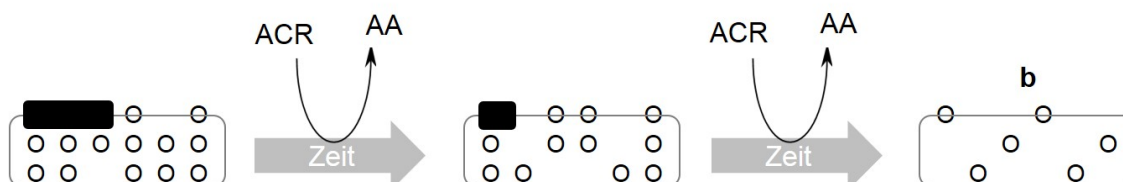
**MAC-Phase:** langsame Aldehydoxidation, langsame Oberflächenreoxidation



**Abbildung 5.7:** MAC-Phase: Die Reoxidation verläuft ausreichend schnell, um die langsame MAC-Oxidation aufrecht zu erhalten. Auf einem Teil der Oberfläche bildet sich Coke aus.

Damit in Einklang kann der Aktivierungsprozess in der zweiten Acrolein-Phase gebracht werden (Abbildung 5.8). Durch an der Oberfläche haftende Methacrolein-Deposite, sind eine Vielzahl an Reaktionszentren unzugänglich. Der langsame „Abbrand“ gibt dem System ausreichend Zeit, genügend Sauerstoff für die schnelle Acrolein-Oxidation bereitzustellen. Es dauert rund 120 min, bis der Umkehrpunkt erreicht ist, an dem die Aktivzentren regeneriert sind und die Reoxidationsgeschwindigkeit der Oberfläche wieder langsamer ist als die Rate der Acroleinumsetzung. Darauf folgt erneut eine Abnahme, die sich an die Desaktivierungskinetik anschließt, wie sie unmittelbar vor dem ersten Austausch vorlag.

**2. ACR-Phase:** schnelle Aldehydoxidation, langsame Oberflächenreoxidation



**Abbildung 5.8:** Zweite ACR-Phase: die MAC-Deposite werden oxidiert, die aktiven Zentren wieder zugänglich (Aktivierung). Bedingt durch die niedrige Reoxidationsgeschwindigkeit folgt darauf eine erneute Desaktivierung.

---

Offenbar stellt das Methacrolein-Intervall lediglich eine Unterbrechung der langsam fortschreitenden Desaktivierung dar. Weiterhin liegt nahe, dass die Zentren, die am Ende der ersten Acrolein-Phase inaktiv waren, es auch während der Methacrolein-Dosierung sind, da die Konzentrationen am Endpunkt **a** (Abbildung 5.4) mit denen am Umkehrpunkt **b** übereinstimmen.

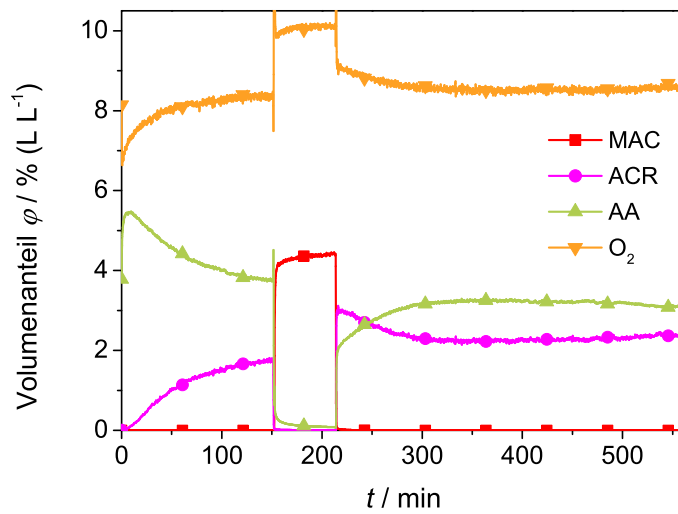
---

### 5.2.2 Austausch bei 300 °C am teilreduzierten Katalysator

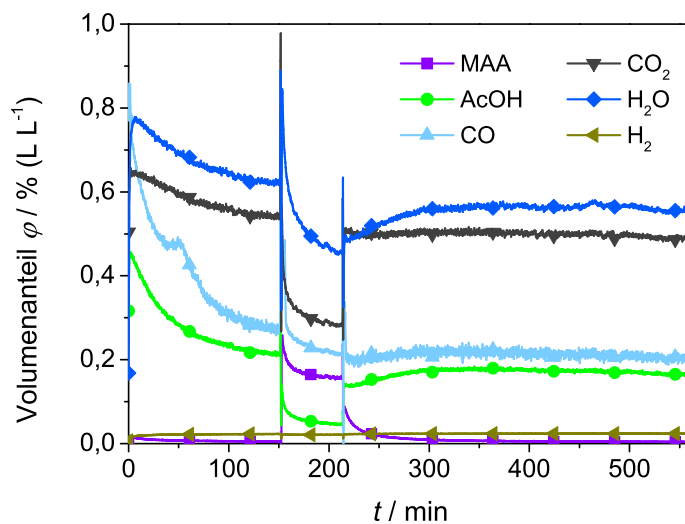
---

Der Aldehyd-Austausch bei 300 °C wurde, wie in der experimentellen Vorgehensweise beschrieben, im Anschluss an die Messung bei 360 °C wiederholt. Der besseren Übersichtlichkeit halber werden die Ergebnisse, entgegen der chronologischen Reihenfolge, bereits an dieser Stelle diskutiert.

Abbildung 5.9 ist zu entnehmen, dass die Konzentrationsprofile qualitativ mit denen des vorherigen Abschnitts übereinstimmen und die beobachtete Desaktivierung des Katalysators reproduzierbar ist. Im Detail liegt ein Unterschied darin, dass der Acrolein-Umsatz in der ersten Phase vergleichsweise schnell (150 min) von 100 % auf 66 % abnimmt, während dies der Endpunkt des in Summe 1400 min andauernden Experiments am hochoxydierten Mischoxid war. Weiterhin wird das Acrylsäure-Maximum erst nach ca. 130 min (statt 100 min) nach dem erneuten Umschalten erreicht. Die Ursache hierfür liegt in den unterschiedlichen Ausgangszuständen des Katalysators. Während der Festkörper zu Beginn des ersten Experiments in hochoxydierter Form vorlag, ist er in diesem Fall, da von 360 °C unter Reaktionsgas kommend, anreduziert. Die Sauerstoffdichte an der Oberfläche ist demnach geringer, was in einer allgemein niedrigeren Aktivität resultiert.



(a) MAC, ACR, AA, O<sub>2</sub>



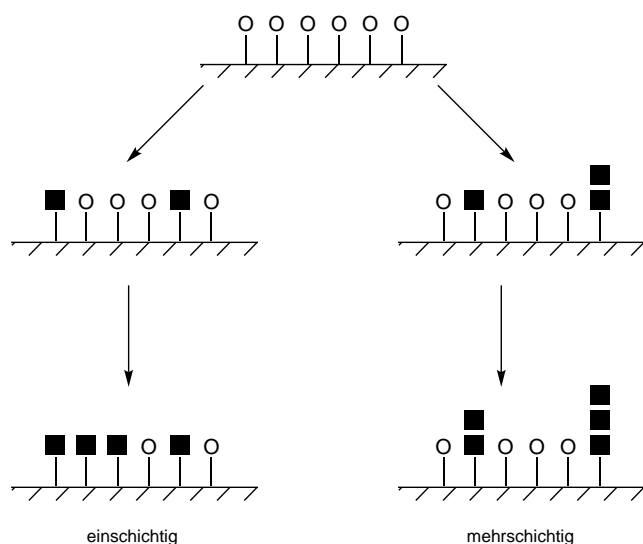
(b) MAA, AcOH, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O

**Abbildung 5.9:** Volumenanteile des **zweiten** Aldehyd-Austauschs bei 300 °C an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>. Bis 150 min und nach ca. 210 min besteht der Feed aus 5,1 Vol.-% ACR und 10,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, dazwischen aus 4,9 Vol.-% MAC und 10,5 Vol.-% O<sub>2</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Ein weiterer Unterschied in der experimentellen Vorgehensweise ist die Zeitspanne der Methacrolein-Phase (kurz:  $t_{MAC}$ ), die mit 60 min nur einem Viertel der des ersten Austauschs bei 300 °C entspricht. Dieser Umstand könnte sich ebenfalls auf die Dauer bis zum Erreichen der maximalen Aktivität in der zweiten Acrolein-Phase auswirken. Unter der Annahme, dass sich Methacrolein-Deposite einschichtig auf der Mischoxidoberfläche ablagern, wäre mit zunehmender  $t_{MAC}$  eine steigende Anzahl an Aktivzentren blockiert (Abbildung 5.10).

Entsprechend nimmt die Zeit bis  $U_{ACR,max}$  durchlaufen wird zu. Darüber hinaus wäre bei unendlich langer Dosierung auch eine Desaktivierung innerhalb der Methacrolein-Dosierung zu beobachten. Würde sich der Coke hingegen vorzugsweise an bereits auf der Oberfläche befindlichen Ablagerungen akkumulieren, wären, unabhängig von  $t_{MAC}$ , die gleiche Anzahl an Reaktionszentren blockiert und es würde bei Umstellen auf Acrolein gleich lange dauern, bis  $U_{ACR,max}$  erreicht ist.

Eine derartige Interpretation setzt voraus, dass der Oxidationsgrad und entsprechend die Aktivität des Katalysators unter Variation von  $t_{MAC}$  konstant sind. Wie erörtert, ist diese Bedingung für die vorliegenden Austauschexperimente nicht erfüllt, so dass die quantitativen Unterschiede in den Konzentrationsprofilen lediglich auf die verschiedenen Ausgangszustände des Mischoxids zurückzuführen sind. Dieser Zusammenhang sollte jedoch in weiterführenden Arbeiten weiter verfolgt werden.



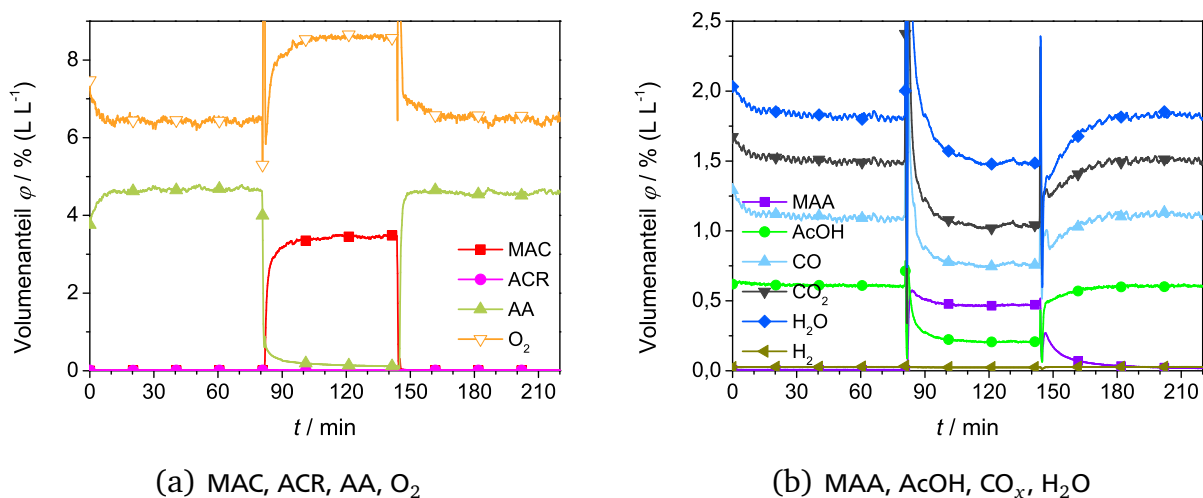
**Abbildung 5.10:** Schematische Darstellung der Ausbildung von ein- und mehrschichtigem Coke auf der Katalysatoroberfläche.

### 5.2.3 Austausch bei 330 °C und 360 °C

Im Gegensatz zu dem Aldehyd-Austausch bei 300 °C, stellen sich bei 330 und 360 °C innerhalb weniger Minuten stationäre Konzentrationen ein. Auch in der zweiten Acrolein-Phase wird sehr schnell die gleiche katalytische Performance erreicht wie in der ersten (Abbildungen 5.11 und 5.12). Gleiches gilt für die Temperaturverläufe. In Analogie zu dem im letzten Abschnitt vorgestellten Reaktionsschema, ist deshalb davon auszugehen, dass der Sauerstoff-

transport zu den Reaktionszentren bei diesen Temperaturen hinreichend groß ist, um die schnell verlaufende Acrolein-Oxidation zu versorgen. Allgemein kann festgehalten werden, dass die Methacrolein-Dosierphase keine irreversible Veränderung des Mischoxids hervorruft, da vor und nach dem Austausch stets der gleiche Zustand erreicht wird.

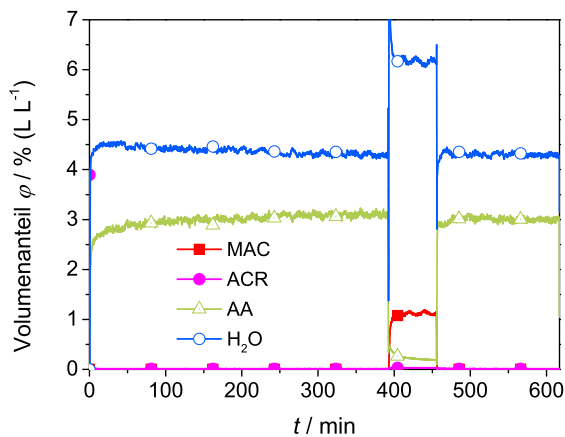
Wie bereits in dem vorangegangenen Experiment zu beobachten, steigert der von Acrolein hinterlassene, anreduzierte Zustand des Katalysators die Aktivität gegenüber Methacrolein. Letztgenannter Aldehyd wird, am Beispiel der 330 °C-Messung diskutiert, im Moment des Umschaltens umgesetzt und es dauert rund 20 min, bis die Volumenanteile der Produkte auf ihren Endwert abnehmen (Abbildung 5.11). Während dabei die Totaloxidation deutlich gegenüber der Methacrylsäure-Bildung begünstigt ist, stellt sich bei erneutem Dosieren von Acrolein hingegen sehr schnell ein allgemein selektiver Zustand ein. So steigt Acrylsäure in kurzer Zeit (ca. 6 min) auf den maximalen Anteil von 4,6 Vol.-% an, wohingegen rund 30 min vergehen, bis auch CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O stationär sind.



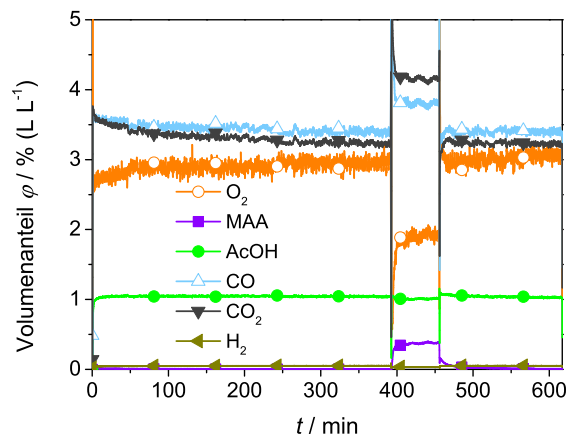
**Abbildung 5.11:** Aldehyd-Austausch an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei 330 °C mit 4,9 Vol.-% ACR bzw. 4,9 Vol.-% MAC und 10,1 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 80 und 145 min,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Diese Beobachtung lässt sich in die bisherige Interpretation eingliedern: bei Wechsel auf Acrolein ist die Festkörperoberfläche partiell von Methacrolein-Depositen blockiert. Die gesteigerte Acrylsäure-Selektivität in der Anfangsphase ist ein Resultat des geringen Sauerstoffbedarfs der Partialoxidation. Mit zunehmender Regeneration der Oberfläche nimmt der Anteil an Totaloxidation zu, bis letztlich ein stationäres Verhältnis erreicht wird. Bei 360 °C hingegen stellt sich





(a) MAC, ACR, AA, O<sub>2</sub>



(b) MAA, AcOH, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O

**Abbildung 5.12:** Aldehyd-Austausch an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei 360 °C mit 5,2 Vol.-% ACR bzw. 5,0 Vol.-% MAC und 10,6 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 395 und 455 min,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

instantan ein konstantes Verhältnis aus Partial- und Totaloxidation ein, da die Reoxidation der Oberfläche schnell verläuft und die Sauerstoff-Verfügbarkeit entsprechend hoch ist.

#### 5.2.4 Austausch unter Zusatz von Wasser: 300 – 360 °C

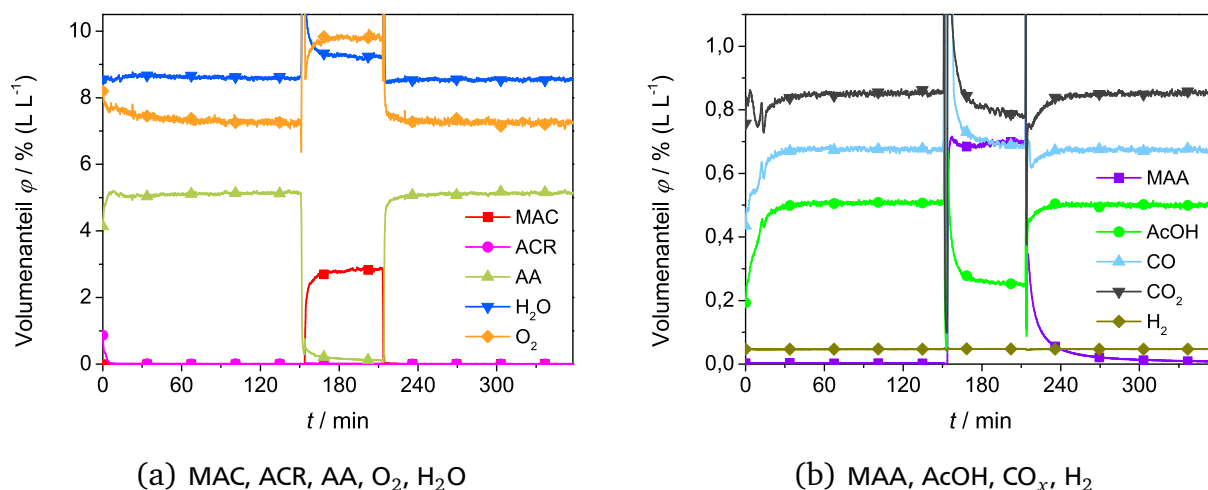
Gemäß der bisherigen Vorgehensweise, wurde der Aldehyd-Austausch zusätzlich in Anwesenheit von 7,8 Vol.-% Gasphasenwasser durchgeführt. Die daraus resultierenden Volumenanteile bei Ofentemperaturen von 300, 330 und 360 °C können den Abbildungen 5.13 bis 5.15 entnommen werden (Anmerkung: das Pulsen bei 100 min in Abbildung 5.15 ist auf eine einmalige apparative Störung zurückzuführen und wird nicht weiter beachtet).

Während der Katalysator in den Acrolein-Phasen bei 300 °C ohne Zusatz von Wasser deaktiviert, ist dies in Gegenwart von Wasser nicht zu beobachten (Abbildung 5.13). Zum einen ist der Sauerstoffbedarf der Oxidation unter diesen Bedingungen geringer, da sie selektiver verläuft. Zum anderen stellt das Gasphasenwasser, das an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird, eine zusätzliche Sauerstoffquelle dar. Die Sauerstoffverfügbarkeit ist demnach erhöht und kompensiert einen möglichen Aktivitätsverlust. Gemäß Literatur könnte die Geschwindigkeit der Reoxidation und des O-Transports durch den Bulk zusätzlich durch Wasser beschleunigt sein [Böh2000].

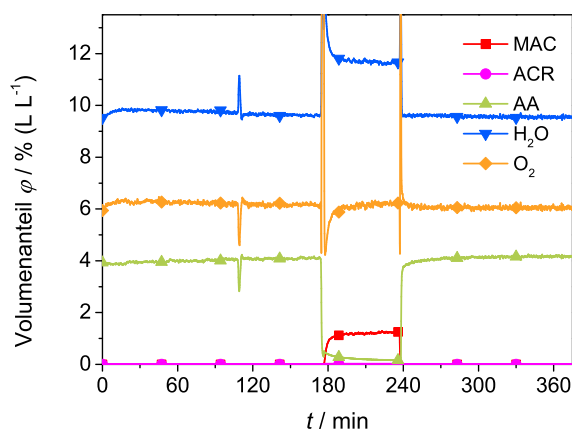
Allgemein können die gleichen Beobachtungen formuliert werden, wie bei den Austauschexpe-

rimenten ohne Wasserzusatz. Der Wechsel von Acrolein auf Methacrolein ist auch hier mit einer drastischen Verringerung von Aktivität und Selektivität gegenüber der Partialoxidation verbunden. Innerhalb der Methacroleinphase werden unmittelbar nach dem Austausch, etwa in den ersten 10 min, große Mengen des Aldehyds umgesetzt, vornehmlich zu den Totaloxi-  
dationsprodukten. Mit zunehmender Temperatur, und damit steigendem Umsatz, ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt.

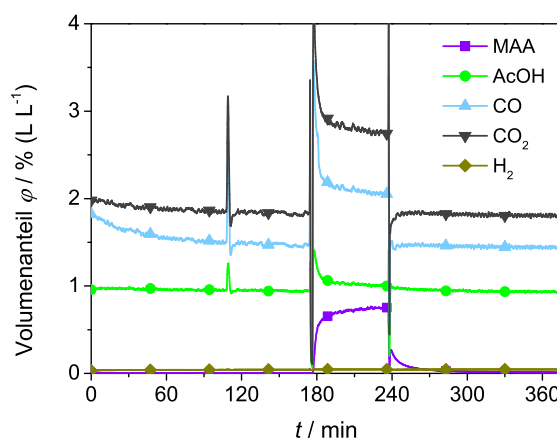
Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass der Katalysator in kurzer Zeit in der zweiten Acrolein-Phase die gleiche Performance erreicht wie in der ersten. Allerdings stellen sich, im Gegensatz zu zuvor, die Endwerte von Acrylsäure und den Totaloxi-  
dationsprodukten gleich schnell ein, während letztere in Abwesenheit von Wasser verzögert auftraten.



**Abbildung 5.13:** Aldehyd-Austausch bei 300 °C unter Zusatz von 7,8 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 4,9 Vol.-% ACR bzw. 4,8 Vol.-% MAC und 11,8 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 150 und 210 min, Einwaage: 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{ges}$  = 20 mL min<sup>-1</sup> (STP)).

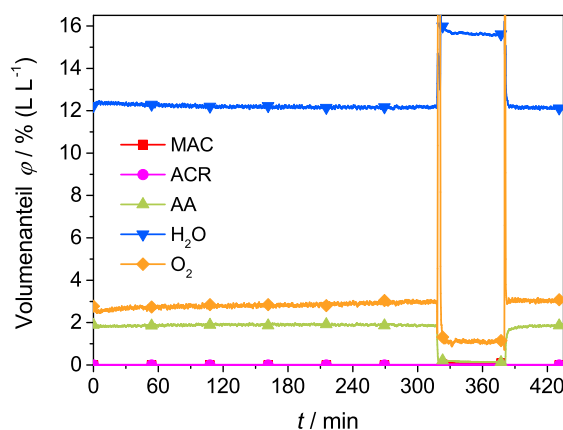


(a) MAC, ACR, AA, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

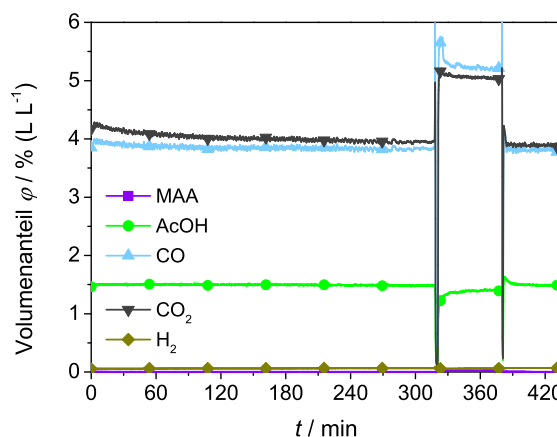


(b) MAA, AcOH, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>

**Abbildung 5.14:** Aldehyd-Austausch bei 330 °C unter Zusatz von 7,8 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 4,9 Vol.-% ACR bzw. 4,8 Vol.-% MAC und 11,8 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 175 und 235 min, Einwaage: 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{ges}$  = 20 mL min<sup>-1</sup> (STP)).



(a) MAC, ACR, AA, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O



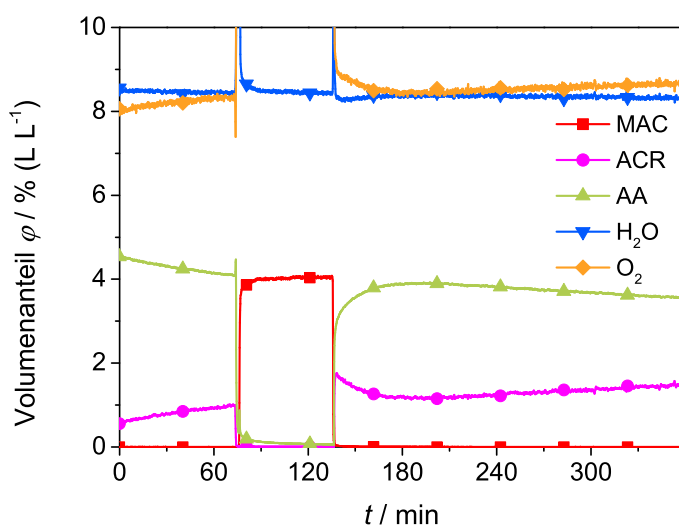
(b) MAA, AcOH, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>

**Abbildung 5.15:** Aldehyd-Austausch bei 360 °C unter Zusatz von 7,8 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 4,9 Vol.-% ACR bzw. 4,8 Vol.-% MAC und 11,8 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 320 und 380 min, Einwaage: 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{ges}$  = 20 mL min<sup>-1</sup> (STP)).

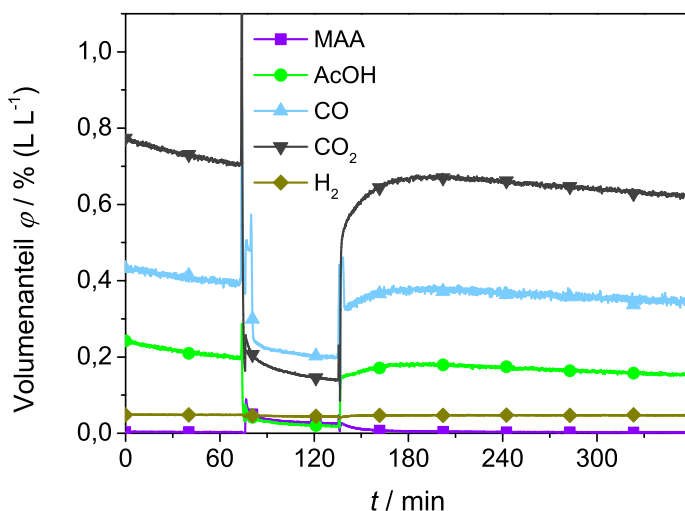
### 5.2.5 Austausch unter Zusatz von Wasser bei 235 °C

Im Anschluss an die Messung bei 360 °C, wurde der Aldehyd-Austausch bei 235 °C durchgeführt (Abbildung 5.16). Dem Konzentrationsprofil ist zu entnehmen, dass es auch unter Zusatz von Feedwasser möglich ist, einen Zustand herzustellen, in dem das Mischoxid desaktiviert. Argumentativ stützt sich die Interpretation dieser Beobachtung, wie ausführlich in

Abschnitt 5.2.1 erörtert, darauf, dass die Rate, mit der Sauerstoff auf der Oberfläche generiert wird, kleiner ist als die Umsetzungsgeschwindigkeit von Acrolein. Über die Zeitdauer des Experiments hinweg verarmt das Mischoxid an Sauerstoff und die Aktivität nimmt ab. Phänomenologisch werden demnach für beide Reaktionsbedingungen (An- und Abwesenheit von Wasser) die gleichen Ergebnisse erhalten. Einzig der Temperaturbereich ist unter Zusatz von Feedwasser aufgrund der gesteigerten Aktivität niedriger.



(a) MAC, ACR, AA, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

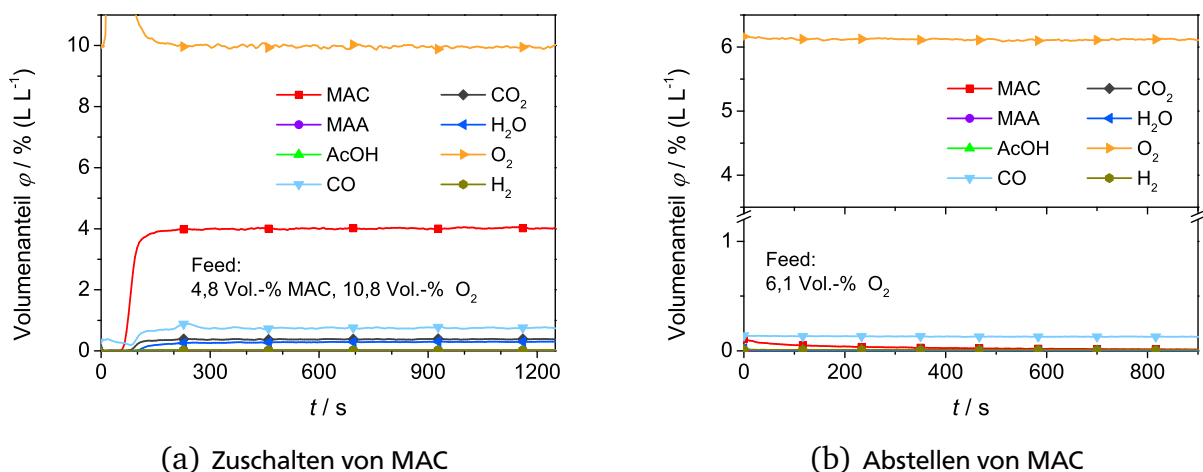


(b) MAA, AcOH, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>

**Abbildung 5.16:** Aldehyd-Austausch bei 235 °C unter Zusatz von 7,8 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 4,9 Vol.-% ACR bzw. 4,8 Vol.-% MAC und 11,8 Vol.-% O<sub>2</sub> (Austausch bei 75 und 135 min, Einwaage: 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

## 5.2.6 Referenzexperimente

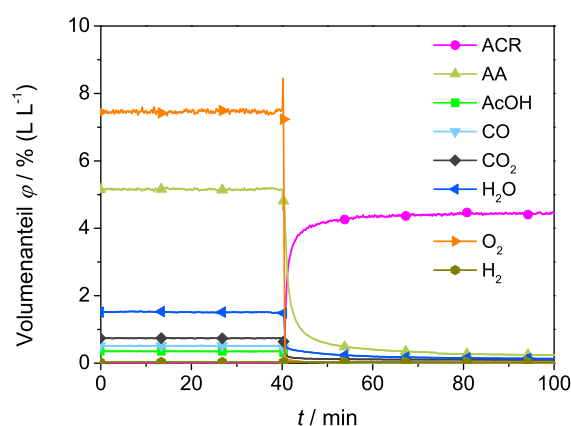
Abbildung 5.17 zeigt Messungen im leeren Rohrreaktor unter konstanter Dosierung von Sauerstoff, bei denen Methacrolein zum Zeitpunkt  $t=0$  zu- (a) bzw. abgeschaltet (b) wird. Die Reaktortemperatur beträgt  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , was einem Umsatz in der Gasphase von 10 % entspricht; die jeweilige exakte Feedzusammensetzung ist der Grafik zu entnehmen. Im Ergebnis dauert es nur 1,5 min (a) bzw. 4 min (b), bis der Volumenanteil von Methacrolein konstant ist. Daraus lässt sich schließen, dass der Aldehyd durch den Spülvorgang sehr schnell aus der Gasphase entfernt wird. Die langsame Aktivierung, wie sie bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei erneutem Umstellen auf Acrolein zu beobachten ist, ist demnach nicht auf eine Verweildauer in dem Leitungssystem der Apparatur oder dem Reaktor zurückzuführen.



**Abbildung 5.17:** Zumischen (links) bzw. Abstellen (rechts) eines MAC-Stroms zum Zeitpunkt  $t=0$  bei konstanter Dosierung von  $\text{O}_2$  ( $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) im leeren Rohrreaktor.

Wird der Sauerstoff-Strom in Gegenwart von Acrolein bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Katalysator abgestellt (Abbildung 5.18, Anmerkung:  $\dot{V}_{\text{ges}}$  ist nicht konstant), vergehen 15 min, bis der Aldehyd nahezu vollständig durchbricht und nur noch sehr wenig Sauerstoff aus dem Festkörper ausgebaut wird. Verglichen mit dem Aldehyd-Austausch bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist der Zeitraum, in dem das Reaktionssystem noch signifikant aktiv ist, demnach wesentlich kürzer als die langsam voranschreitende Desaktivierung. Im Verhältnis laufen die Prozesse also auf sehr verschiedenen Zeitskalen ab. Daraus kann gefolgert werden, dass die beobachteten Verläufe der Austauschexperimente ein

Zusammenspiel aus Desaktivierung bedingt durch Sauerstoffabbau (Oxidation der Substrate) und Aktivierung (Reoxidation des Bulks und der Oberfläche) sind.



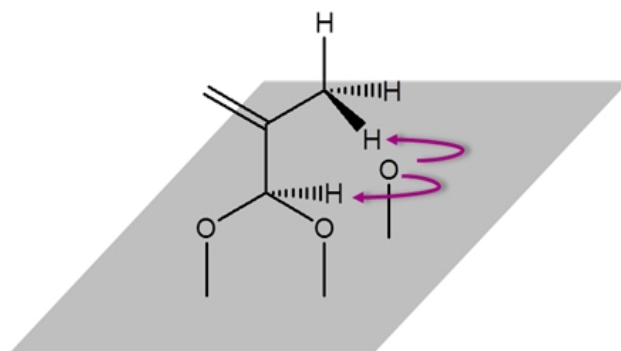
**Abbildung 5.18:** Abstellen eines Sauerstoffstroms bei konstanter Dosierung von ACR bei 300 °C an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (Feedzusammensetzung bis 40 min: 5,2 Vol.-% ACR, 10,6 Vol.-%  $\text{O}_2$ ;  $V_{ges}$  ist nicht konstant).

## 5.2.7 Zusammenfassung

Wird Acrolein unter Reaktionsbedingungen durch Methacrolein ersetzt, verschlechtern sich Umsatz und Selektivität zur Carbonsäure signifikant. Ein besonderes Merkmal der Austauschexperimente ist das bei 300 °C (bzw. 235 °C mit Wasser) zu beobachtende Zusammenspiel aus Aktivierung und Desaktivierung. Aus dem charakteristischen Verlauf kann zum einen abgeleitet werden, dass die Reoxidationsgeschwindigkeit der Katalysatoroberfläche unter diesen Bedingungen kleiner ist als die Rate der Acroleinoxidation. Zum anderen blockieren Methacrolein-Deposite zunächst einen Teil der aktiven Zentren, die innerhalb der Acroleinphase regeneriert werden müssen, um für die weitere Reaktion zur Verfügung zu stehen. Allgemein erfährt das Mischoxid jedoch keine irreversible Veränderung, da vor und nach dem Austausch jeweils die gleiche Performance erreicht wird.

Für alle Temperaturen gilt, dass Methacrolein zu Beginn der Dosierung nahezu vollständig oxidiert wird, vorzugsweise zu CO, CO<sub>2</sub> und Wasser, bevor sich der niedrige stationäre Umsatz einstellt. Eine mögliche Ursache für diese gesteigerte Aktivität ist, dass der Festkörper direkt im Anschluss an die Acroleinoxidation teilreduziert vorliegt. Auf molekularer Ebene wird dadurch verhindert, dass Oberflächensauerstoff in direkter Nachbarschaft zu bereits adsorbiertem Methacrolein, einen Angriff auf die Methylgruppe vollzieht (Abbildung 5.19). Letzteres würde ein Fragmentieren des Substrats einleiten und durch die ausgebildeten Deposite letztlich zur

Blockade weiterer Reaktionsplätze führen. Die katalytische Performance gegenüber Methacrolein ließe sich demnach steigern, indem die Sauerstoffdichte an der Oberfläche verringert wird. Diese Strategie wird im folgenden Abschnitt im Rahmen von Co-Feed-Experimenten verfolgt.



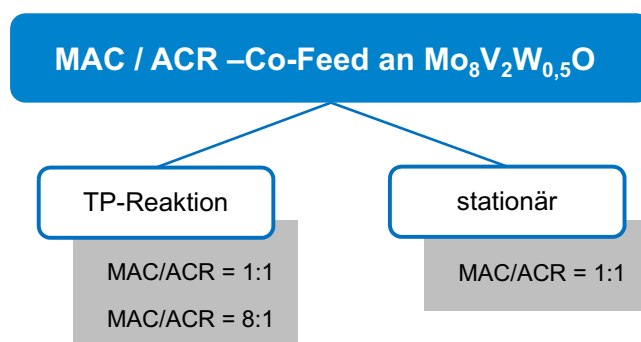
**Abbildung 5.19:** Schematische Darstellung von auf dem Katalysator adsorbierten Methacrolein. Aktiver Oberflächensauerstoff kann sowohl den Wasserstoff der Carbonyl- als auch der Methylgruppe angreifen.

---

### 5.3 Methacrolein-Acrolein-Co-Feed

---

Eine zentrale Hypothese des letzten Abschnitts ist, dass die schlechte Performance bei der Methacrolein-Oxidation auf ein ungünstiges Verhältnis von adsorbiertem Aldehyd zu Sauerstoff auf der Mischoxidoberfläche zurückgeführt werden kann. Im Rahmen der Co-Feed-Experimente soll deshalb durch Anbieten eines schnell mit dem Festkörper reagierenden „Opfermoleküls“ –Acrolein– eine *In-situ*-Verdünnung der katalytisch aktiven Zentren herbeigeführt werden. Im Vordergrund stehen zunächst temperaturprogrammierte Untersuchungen mit zwei verschiedenen Aldehyd-Verhältnissen (vgl. Abbildung 5.20). Der Vergleich mit den TP-Reaktionen, die jeweils nur mit einem Substrat durchgeführt wurden, ermöglicht es, das bisher erarbeitete mechanistische Konzept weiterzuentwickeln. Die temperaturabhängigen Verläufe von Umsatz, Ausbeute und Selektivität werden zuletzt mit unter isothermen Versuchsbedingungen ermittelten Kenngrößen abgeglichen.



**Abbildung 5.20:** Schematische Übersicht über die durchgeführten Aldehyd-Co-Feed-Experimente.

---

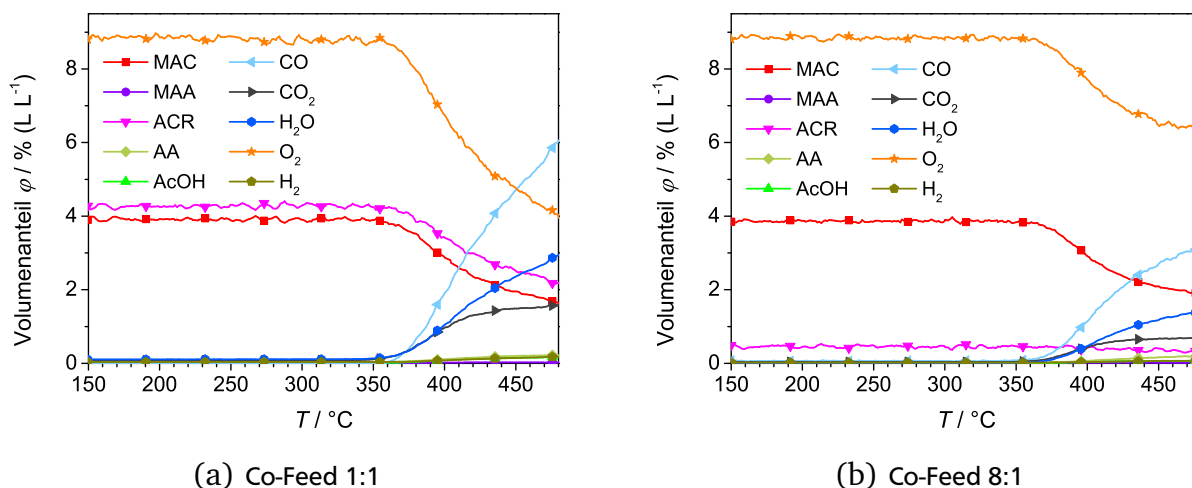
#### 5.3.1 Leerrohrexperimente

---

Die Referenzexperimente im leeren Rohrreaktor ergeben, dass auch unter zeitgleicher Dosierung beide Aldehyde ab etwa 350 °C in der Gasphase zu CO, CO<sub>2</sub> und Wasser umgesetzt werden (Abbildung 5.21). Dabei ist im betrachteten Temperaturbereich der maximale Umsatz an Methacrolein mit 51 % bzw. 58 % höher als der an Acrolein (50 % bzw. 36 %). Methacryl-, Acryl- oder Essigsäure werden nicht gebildet. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die für die TP-Reaktionen mit den einzelnen Substraten erhalten wurden (vgl. Kapitel 3.2). Daraus kann einerseits geschlossen werden, dass die für die Untersuchungen erarbeitete



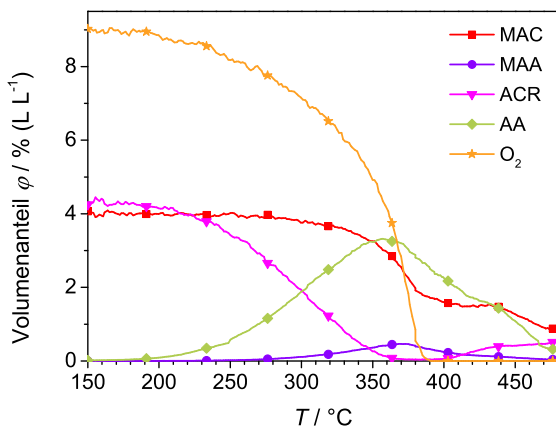
Messmatrix für die Analyse geeignet ist. Andererseits beeinflussen sich die Reaktionen in der Gasphase erwartungsgemäß nicht gegenseitig.



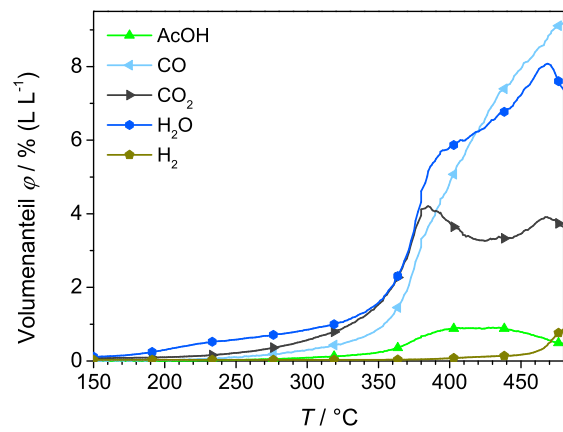
**Abbildung 5.21:** Volumenanteile der TP-Reaktionen im Leerrohr unter zeitgleicher Dosierung von 3,9 Vol.-% MAC, 4,3 Vol.-% (links) bzw. 0,5 Vol.-% (rechts) ACR und 8,9 Vol.-% O<sub>2</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)). Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Visualisierung.

### 5.3.2 Konzentrationsprofile und Elementbilanzen

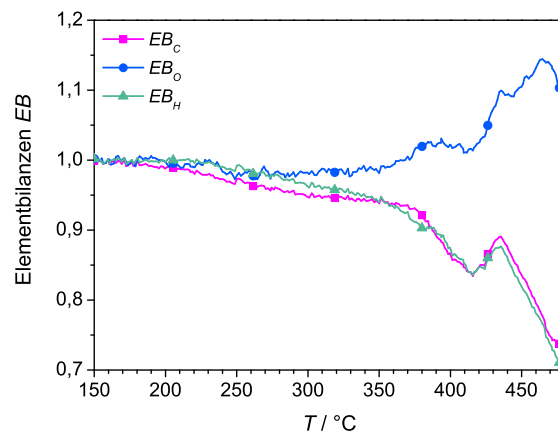
Die Konzentrationsprofile der Mischexperimente am Katalysator spiegeln qualitativ die Ergebnisse der TP-Reaktionen mit den einzelnen Aldehyden wider (Abbildungen 5.22 und 5.23). So wird Acrolein auch unter diesen Reaktionsbedingungen bei niedrigerer Temperatur oxidiert als Methacrolein. Weiterhin sind die entstehenden Mengen an Acrylsäure, insofern im Verhältnis 1:1 dosiert wird, wesentlich größer als die an Methacrylsäure. Allgemein weicht die Sauerstoff-Wiederfindung bis zu 375 °C nur wenig von 100 % ab. Entsprechend werden alle oxygenierten Spezies detektiert (Abbildungen 5.22 c und 5.23 c). Zwar nehmen die C- und H-Bilanzen mit steigender Temperatur leicht ab, allerdings betragen diese auch bei 380 °C noch mehr als 90 %. Für die mechanistische Interpretation ist lediglich der Temperaturbereich von Interesse, in dem ausreichend Sauerstoff dosiert wird. Da letzteres bis 380 bzw. 390 °C der Fall ist, werden die TP-Reaktionen zufriedenstellend durch die angewandte Messmatrix beschrieben.



(a) MAC, MAA, ACR, AA, O<sub>2</sub>

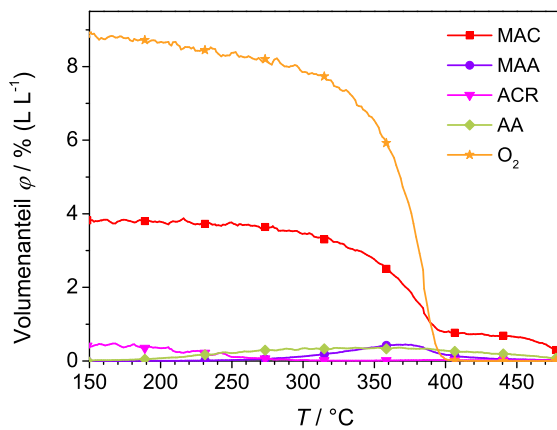


(b) CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, AcOH

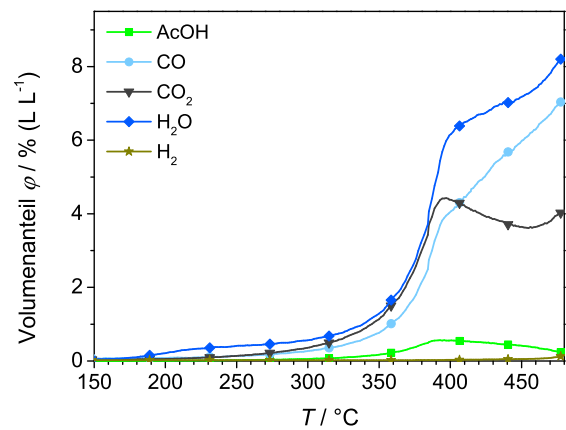


(c) EB

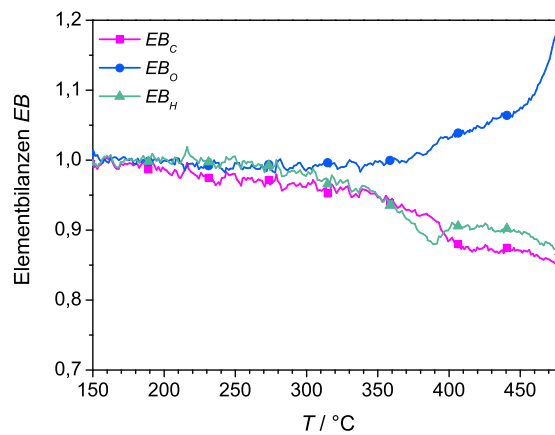
**Abbildung 5.22:** Volumenanteile (oben) und Elementbilanzen (unten) der TP-Reaktion mit 4,0 Vol.-% MAC, 4,3 Vol.-% ACR und 9,0 Vol.-% O<sub>2</sub> an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).



(a) MAC, MAA, ACR, AA, O<sub>2</sub>



(b) CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, AcOH



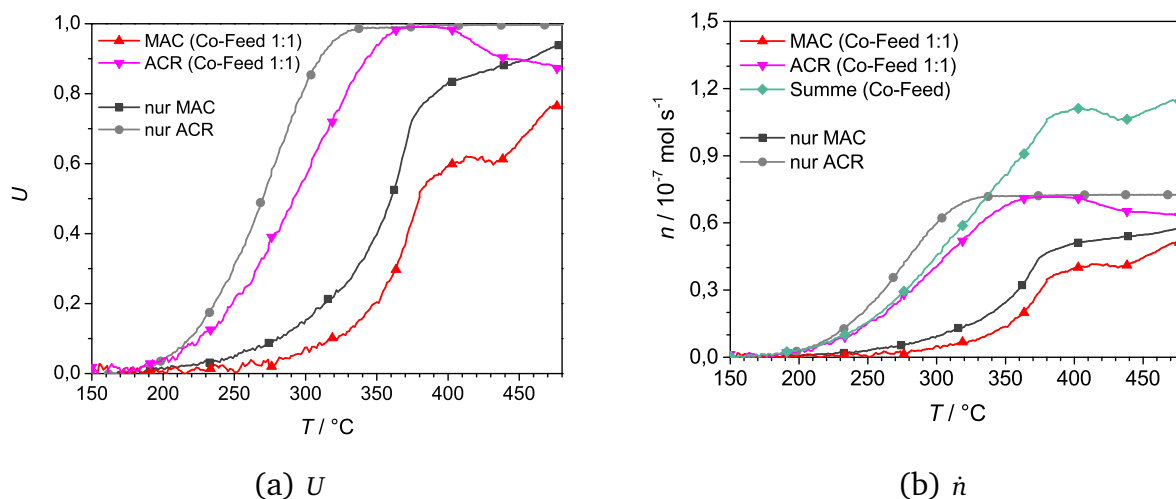
(c) EB

**Abbildung 5.23:** Volumenanteile (oben) und Elementbilanzen (unten) der TP-Reaktion mit 3,8 Vol.-% MAC, 0,5 Vol.-% ACR und 8,8 Vol.-% O<sub>2</sub> an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ( $\dot{V}_{ges} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### 5.3.3 Aktivität

Abbildung 5.24 **a** stellt die Umsätze der TP-Reaktionen, die jeweils mit einem Aldehyd durchgeführt wurden, denen des Co-Feedexperiments gegenüber. Die parallele Dosierung führt dazu, dass die Kurven zu höheren Temperaturen hin verschoben werden. Die gesamte Aktivität des Katalysators verteilt sich demnach auf zwei an Stelle eines Aldehyds. Weiterhin ist die Summe der umgesetzten Substratstoffmengen (Abbildung 5.24 **b**) niedriger als in der TP-Reaktion mit Acrolein.

Bei der Interpretation muss berücksichtigt werden, dass der Feed aus jeweils 4 Vol.-% Methacrolein und Acrolein bei einem Gesamtvolumenstrom von  $24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP) bestand, während bei denen zum Vergleich herangezogenen Messungen 5 Vol.-% Aldehyd ausgehend von  $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP) dosiert wurden. Darüber hinaus ist der Sauerstoffpartialdruck bezogen auf den Aldehydanteil im Co-Feed-Experiment niedriger (Co-Feed: 9 Vol.-%  $\text{O}_2$  auf in Summe 8,3 Vol.-% Aldehyd, TP-Reaktion: 10 Vol.-%  $\text{O}_2$  auf 5 Vol.-% Aldehyd).

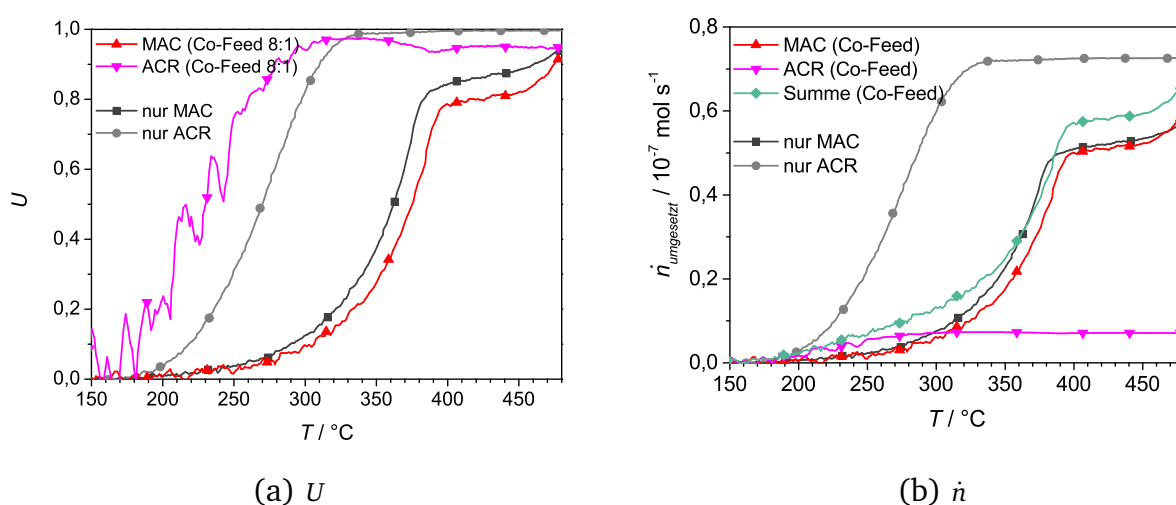


**Abbildung 5.24:** Umsätze (links) und umgesetzte Stoffmengen (rechts) der TP-Reaktion mit 4,0 Vol.-% MAC, 4,3 Vol.-% ACR und 9,0 Vol.-%  $\text{O}_2$  an  $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{ges} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Der niedrigere Umsatz könnte also sowohl auf die kürzere Verweilzeit, als auch auf das kleinere Aldehyd-zu-Sauerstoff-Verhältnis zurückgeführt werden. Letzteres stimmt mit dem Ergebnis früherer Arbeiten überein denen zufolge sich höhere Sauerstoffpartialdrücke positiv auf die Methacrolein-Oxidation auswirken [Böh2000].

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus dem letzten Abschnitt ist als Hauptursache jedoch anzunehmen, dass die Aktivität durch die Anwesenheit von Methacrolein und die damit verbundene Ausbildung von Depositen auf der Oberfläche herabgesetzt wird. In weiterführenden Arbeiten sollte zur Bestätigung dieser Interpretation eine TP-Reaktion mit in Summe 8 Vol.-% Acrolein durchgeführt werden.

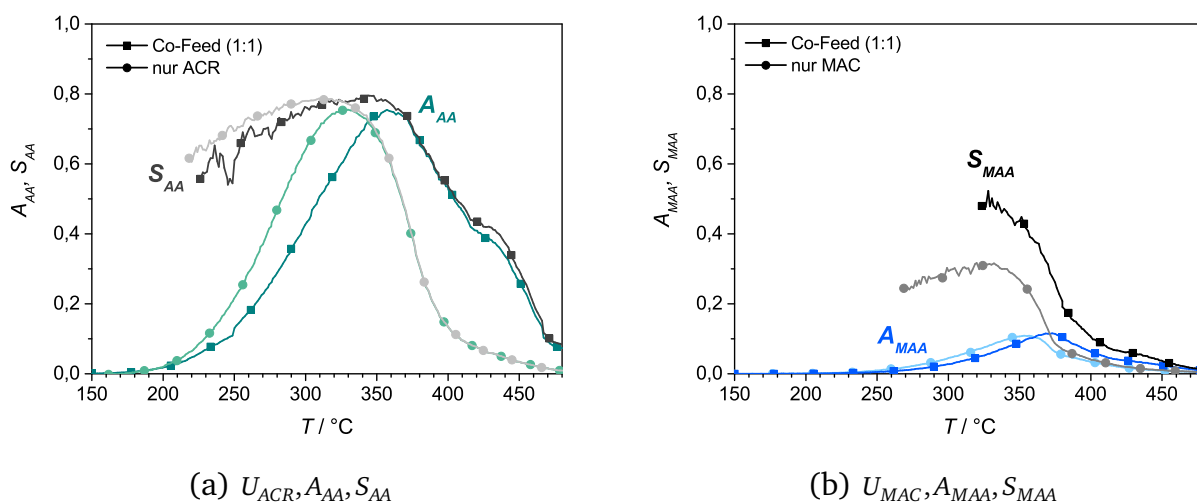
Ein ähnliches Bild zeichnet sich ab, wenn das Verhältnis von Methacrolein zu Acrolein 8:1 beträgt (Abbildung 5.25). Zwar ist der Methacrolein-Umsatz bei gleicher Temperatur kleiner als innerhalb der Messung ohne Acrolein (**a**), allerdings ergibt die Summe der umgesetzten Aldehydstoffmengen, dass die Performance insgesamt gleichwertig ist (**b**). Bezüglich Acrolein ist die dosierte Stoffmenge im Vergleich zu der TP-Reaktion mit 5 Vol.-% wesentlich geringer. Demnach wird in dem Temperaturbereich, in dem die Methacrolein-Oxidation nur sehr langsam verläuft, anteilig mehr Aktivmasse für die Oxidation angeboten. Als Konsequenz verschiebt sich die Acrolein-Umsatzkurve zu niedrigeren Temperaturen.



**Abbildung 5.25:** Umsätze (links) und umgesetzte Stoffmengen (rechts) der TP-Reaktion mit 3,8 Vol.-% MAC, 0,5 Vol.-% ACR und 8,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### 5.3.4 Selektivität und Ausbeute

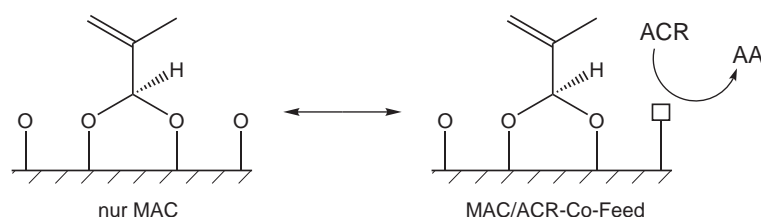
Abbildung 5.26 zeigt einen Vergleich der katalytischen Performance der TP-Reaktionen mit jeweils einem Aldehyden und des Co-Feed-Experiments. Die Selektivitäten sind für Umsätze größer 10 % aufgetragen. Die Ausbeute und Selektivität bezüglich Acrylsäure (a) der TP-Reaktionen mit Methacrolein und Acrolein zu gleichen Anteilen, sind, der niedrigeren Aktivität entsprechend, zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die maximal erreichten Werte bleiben jedoch unverändert, unabhängig davon, ob zusätzlich Methacrolein aufgegeben wird. Die Selektivität zu Methacrylsäure (b) hingegen ist für die Co-Dosierung deutlich erhöht. Bemerkenswert ist, dass unter diesen Bedingungen ein Maximum von 50 % (330 °C) zu beobachten ist, eine Größenordnung, die bisher nur durch den Zusatz von Wasser in das Feedgas erreicht wurde.



**Abbildung 5.26:** Umsatz, Ausbeute und Selektivität bezüglich ACR (links) bzw. MAC (rechts) der TP-Reaktion mit 4,0 Vol.-% MAC, 4,3 Vol.-% ACR und 9,0 Vol.-%  $\text{O}_2$  an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{ges} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

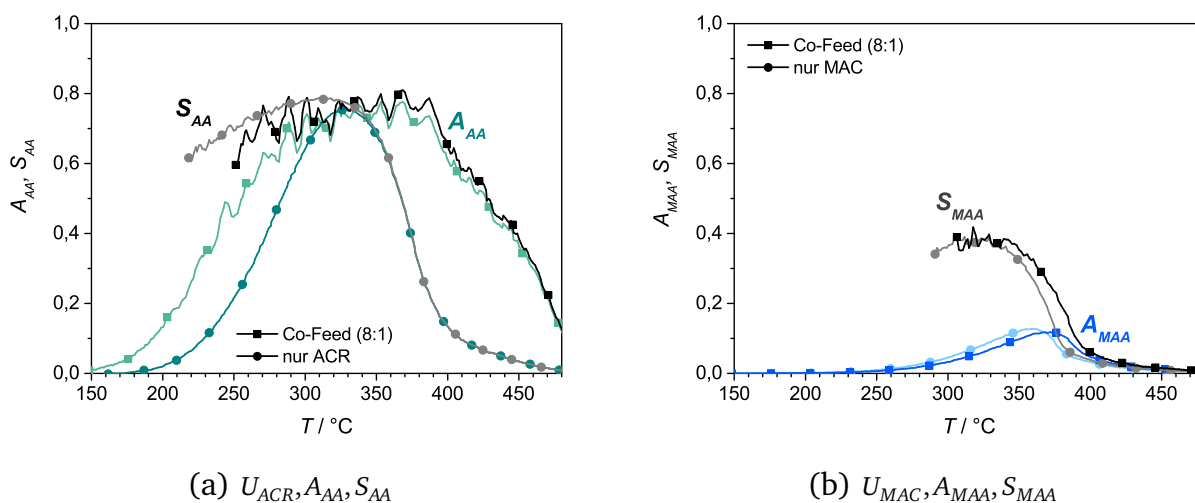
Dies kann weder auf die kürzere Verweilzeit noch auf den niedrigeren Sauerstoffpartialdruck zurückgeführt werden, da beides auch Einfluss auf die Acrolein-Oxidation nehmen müsste. Zudem führte eher die Erhöhung des Sauerstoffanteils in aufeinanderfolgenden TP-Reaktionen (vgl. Kapitel 3.2.4) zu einer leichten Steigerung der Methacrylsäure-Selektivität.

Eine mögliche Begründung ist jedoch das Sauerstoffangebot in direkter Umgebung zu dem mit Methacrolein ausgebildeten Adsorbat. Es ist anzunehmen, dass die Sauerstoffdichte der Katalysatoroberfläche durch die sehr schnell, parallel verlaufende Acroleinoxidation verringert wird (Abbildung 5.27). Infolgedessen nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Angriff auf die Methylgruppe, und damit die der Totaloxidation und der Fragmentierung des Substrats, ab.



**Abbildung 5.27:** Die Anwesenheit von ACR verringert die Sauerstoffdichte an der Mischoxid-Oberfläche. Daraus resultiert eine gesteigerte MAA-Selektivität.

Werden Methacrolein und Acrolein innerhalb der TP-Reaktion im Verhältnis 8:1 dosiert, wird die katalytische Performance nicht wesentlich verändert (Abbildung 5.28). In dem Temperaturbereich, in dem ausreichend Acrolein vorhanden wäre, um das Sauerstoffangebot der Oberfläche herabzusetzen, ist die Aktivität gegenüber Methacrolein zu gering, um einen nennswerten Einfluss zu nehmen. Umgekehrt ist Acrolein im für die Methacroleinoxidation relevanten Temperaturbereich ( $> 300\text{ °C}$ ) bereits vollständig abreagiert.



**Abbildung 5.28:** Umsatz, Ausbeute und Selektivität bezüglich ACR (links) bzw. MAC (rechts) der TP-Reaktion mit 3,8 Vol.-% MAC, 0,5 Vol.-% ACR und 8,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{ges} = 24,4\text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

---

Interessant ist, dass die maximal erreichte Acrylsäure-Selektivität beider TP-Reaktionen (1:1 und 8:1) gleich ist, obwohl die Wahrscheinlichkeit einer Folgeoxidation aufgrund der niedrigeren Katalysatorbelastung für das 8:1-Experiment höher ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass, wie unter anderem von Endres postuliert, die Folgeadsorption von Acrylsäure nicht erfolgt, so lange sich ausreichend Aldehyd in der Gasphase befindet [End2009]. Offensichtlich spielt es keine Rolle, ob es sich dabei um Acrolein oder Methacrolein handelt.

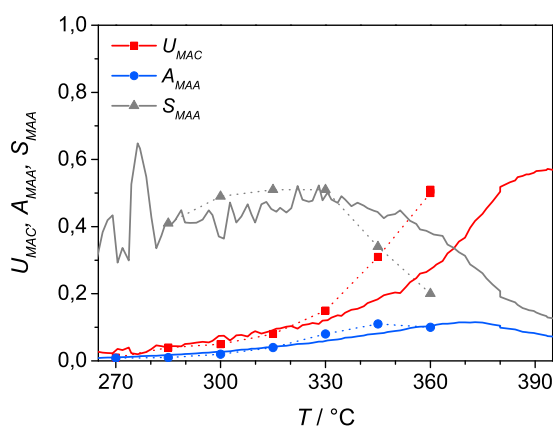
---

### 5.3.5 Stationäres Experiment

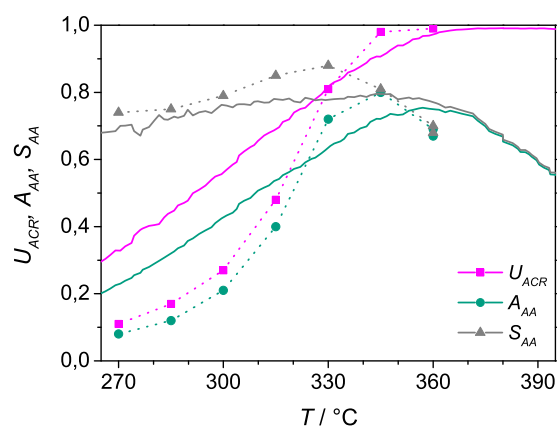
---

Abbildung 5.29 zeigt den Vergleich der katalytischen Performance des temperaturprogrammierten und des isothermen Co-Feed-Experiments mit jeweils 4 Vol.-% Aldehyd. Allgemein liegt die Abweichung der gewonnenen Messpunkte darin begründet, dass sich das System innerhalb der TP-Reaktionen bei den einzelnen Temperaturen nicht im stationären Zustand befand. Oberhalb von 330 °C sind die isotherm ermittelten Kenngrößen einheitlich zu niedrigerer Temperatur verschoben. Während für Methacrolein bis 330 °C, bedingt durch die niedrige Aktivität, eine recht gute Übereinstimmung erhalten wird, ist die umgesetzte Menge an Acrolein innerhalb des transienten Experiments deutlich größer. Letzteres kann darauf zurückgeführt werden, dass das stetige Aufheizen des Reaktionssystems die ohnehin sehr schnell verlaufende Oxidation aktiviert. Dies erklärt zudem die höhere Acrylsäure-Ausbeute: die stationäre Fahrweise erlaubt die Ausbildung des selektiven Zustands, während dieser bei konstanter Erhöhung der Temperatur „überfahren“ und die Totaloxidation dadurch begünstigt wird. Ein zentraler Aspekt ist, dass das hohe Selektivitätsmaximum von 50 % bezüglich Methacrylsäure auch in den isothermen Experimente zu beobachten ist.





(a)  $U_{MAC}, A_{MAA}, S_{MAA}$



(b)  $U_{ACR}, A_{AA}, S_{AA}$

**Abbildung 5.29:** Umsatz, Ausbeute und Selektivität bezüglich MAC bzw. ACR bei zeitgleicher Dosierung von 4,0 Vol.-% MAC, 4,3 Vol.-% ACR und 9,0 Vol.-%  $O_2$  des isothermen (Messpunkte) bzw. temperaturprogrammierten (durchgezogene Linie) Experiments ( $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{ges} = 24,4 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

### 5.3.6 Zusammenfassung

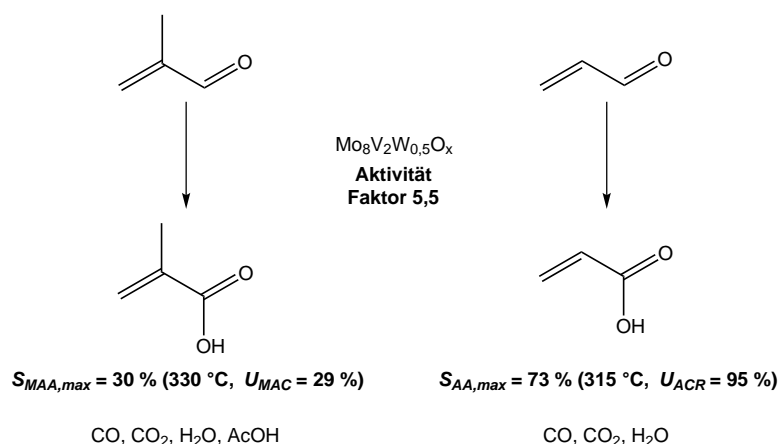
Die parallele Dosierung von Methacrolein und Acrolein erzeugt eine Konkurrenz um die Adsorptionsplätze an der Mischoxid-Oberfläche. Als Konsequenz ist die katalytische Aktivität, im Vergleich zu den Experimenten mit nur einem Substrat, gegenüber den einzelnen Aldehyden herabgesetzt. Ein wesentlicher Aspekt ist, dass die Co-Dosierung von Methacrolein und Acrolein zu gleichen Anteilen zu einer signifikanten Erhöhung der Methacrylsäure-Selektivität führt, während die der Acrylsäure davon unbeeinflusst bleibt. Diese Beobachtung bestätigt sich auch unter stationären Versuchsbedingungen. Es wird angenommen, dass die Festkörperoberfläche durch die Anwesenheit von Acrolein partiell reduziert vorliegt. Durch die niedrigere Sauerstoffverfügbarkeit nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs auf die Methylgruppe des adsorbierten Methacroleins ab und entsprechend die der Totaloxidation oder Zersetzung des Aldehyds. Als Fazit ist festzuhalten, dass der Sauerstoffdichte an der Oberfläche eine Schlüsselrolle zuzukommen scheint. Innerhalb des nachfolgenden Kapitels werden die in dieser Arbeit gewonnenen mechanistischen Erkenntnisse zu einem Gesamtbild verknüpft.



## 6 Mechanistische Überlegungen

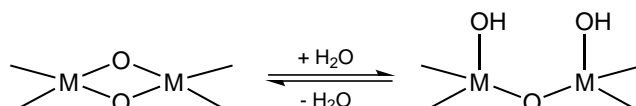
In diesem Kapitel werden die mit den verschiedenen transienten Methoden erhaltenen Informationen zusammengefasst und unter Berücksichtigung literaturbekannter Fakten zu einem mechanistischen Gesamtbild verknüpft. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Vergleich einzelner Reaktionsschritte der Methacrolein- und Acrolein-Partialoxidation.

Aus den durchgeführten TP-Reaktionen leitet sich eine im Vergleich zu Acrolein um den Faktor 5,5 geringere Aktivität des Mischoxids gegenüber Methacrolein ab (Abbildung 6.1). Während sich aus Acrolein vornehmlich Acrylsäure bildet, wird die Methacrolein-Oxidation bereits bei niedrigen Umsätzen von der Entstehung größerer Mengen an CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O begleitet. Als weiteres Nebenprodukt tritt Essigsäure auf, die, wie experimentell belegt, zumindest ein Folgeprodukt der Methacrylsäure ist. Aufgrund der konstitutionellen Ähnlichkeit zwischen Methacrylsäure und Methacrolein ist eine Parallelreaktion aus dem Aldehyd ebenfalls nahe liegend. Als Resultat beträgt die maximale Acrylsäure-Selektivität des Katalysators unter den gewählten Versuchsbedingungen 73 % bei 315 °C, für Methacrylsäure hingegen lediglich 30 % bei 330 °C. Da die Gasphasenoxidation beider Aldehyde bei vergleichbaren Temperaturen einsetzt, kann die direkte Umsetzung von Methacrolein mit molekularem Sauerstoff als Ursache hierfür ausgeschlossen werden.



**Abbildung 6.1:** Auf Basis der TP-Reaktionen ermittelter Aktivitäts- und Selektivitätsunterschied zwischen der Umsetzung von MAC und ACR an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

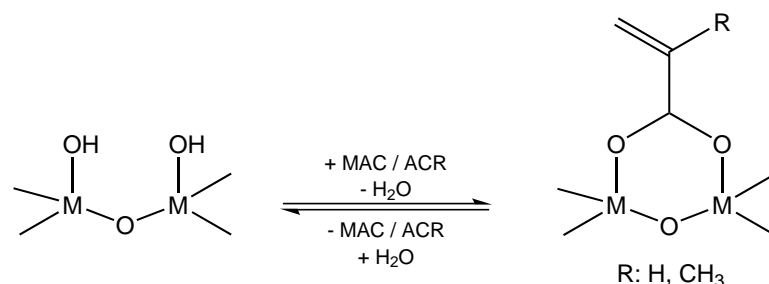
Wie für Acrolein bereits in der Literatur herausgearbeitet, finden sich auch für Methacrolein Hinweise auf ein gemeinsames, allen Produkten zugrunde liegendes Reaktionsintermediat. Es wird postuliert, dass es sich dabei um ein Acetal handelt, das der Aldehyd mit der Oberfläche des Katalysators ausbildet. Auf Basis von Untersuchungen zum Einfluss von Wasser wird weiterhin angenommen, dass die Adsorption von Methacrolein, in Analogie zu der von Acrolein [End2009], an vom Mischoxid mit Wasser ausgebildeten Hydroxylgruppen erfolgt (Abbildungen 6.2 und 6.3). Mit steigendem Wasseranteil in der Gasphase nimmt die Anzahl dieser Aktivzentren zu [Jek2012b], die Umsatzkurven werden zu niedrigerer Temperatur verschoben und die maximale Ausbeute erhöht. Während bei der Acrolein-Oxidation vornehmlich die Aktivität positiv beeinflusst wird, wird für Methacrolein die Selektivität zur Säure anteilig etwas mehr erhöht.



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung der reversiblen Ausbildung von OH-Gruppen an der Mischoxidoberfläche [Jek2012b].

Als Ergebnis der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA sind sowohl die Adsorption des Wassers als auch die des Aldehyds reversibel und beide Substrate bringen letztlich ihren Sauerstoff über den Festkörper in alle Reaktanten ein. Darüber hinaus erfolgt der Austausch zwischen Wasser und Methacrolein schon bei  $100^\circ\text{C}$  und damit weit unterhalb der für die Umsetzung erforderlichen Temperatur. Aus diesem Grund kann es sich dabei nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reaktionsnetzes handeln. Insgesamt ist der positive Effekt jedoch für die Oxidation von Methacrolein weitaus weniger ausgeprägt. Experimentell konnte ausgeschlossen werden, dass dies auf eine Desorption der Hydroxylgruppen, hervorgerufen durch die für die Umsetzung benötigten höheren Temperaturen, zurückzuführen ist. Folglich wird die schlechte Performance mit Methacrolein durch einen auf die Adsorption folgenden Schritt bedingt.

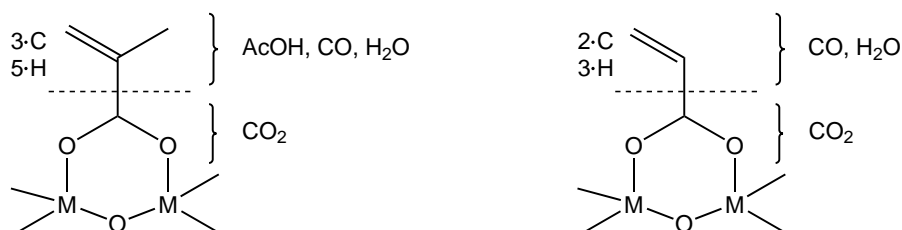
Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Reaktionssystemen besteht in dem Einfluss von Wasser auf das Verhältnis von Carbonsäure und  $\text{CO}_2$ . Für Acrolein scheint die Anzahl der OH-Gruppen und damit die der Adsorbate die Produktverteilung zu bestimmen. So wird vornehmlich die Partialoxidation vom zunehmenden Anteil an Feedwasser beschleunigt, die Totaloxidation hingegen ist unbeeinflusst. Für Methacrolein ist offensichtlich die Verweildauer



**Abbildung 6.3:** Adsorption von MAC bzw. ACR an den OH-Gruppen des Katalysators unter Ausbildung eines Oberflächenacetals. Es wird angenommen, dass es sich dabei nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reaktionsnetzes handelt.

des Adsorbats an der Oberfläche entscheidend. Als Resultat entsteht umso mehr Methacrylsäure je weniger CO<sub>2</sub> gebildet wird (und umgekehrt), während der CO-Anteil nahezu gleich bleibt. Dies deutet sich sowohl in den TP-Reaktionen als auch innerhalb der SSITKA ohne und mit Zusatz von Wasser an. Auf mechanistischer Ebene entspricht das Ergebnis dem von Endres postulierten Modell der durch Wasser beschleunigten Desorption [End2009]. Der gegenläufige Trend von Methacrylsäure und CO<sub>2</sub> legt nahe, dass die Methacrolein-Oxidation stärker durch diesen Schritt limitiert wird als die Acrolein-Oxidation.

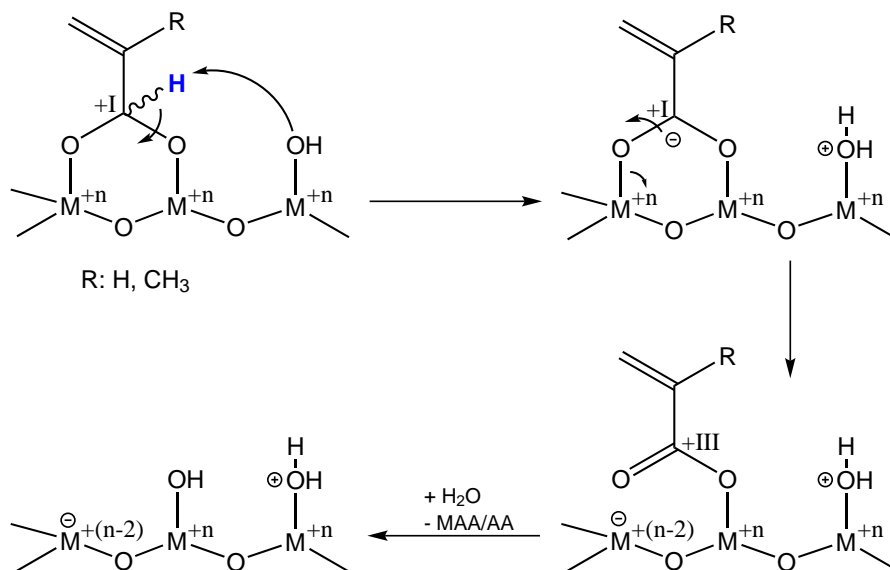
Die in der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA ermittelten Isotopologienmuster könnten ein Hinweis darauf sein, dass Methacrylsäure und CO<sub>2</sub> aus den verbrückenden Sauerstoff-Atomen des Acetals gebildet werden (Abbildung 6.4). Im Zuge der Totaloxidation ginge damit eine Reaktion des aliphatischen Rests zu Essigsäure, CO und Wasser einher. Um der Wasserstoffbilanz Rechnung zu tragen, wäre daran formal, neben weiterem Oberflächensauerstoff, zumindest eine OH-Gruppe beteiligt. Widersprüchlich dazu ist jedoch der Anstieg von Essigsäure zu Lasten von CO<sub>2</sub> bei Erhöhung des Wassereingangstroms. Aufgrund der Vielzahl an auf der Oberfläche auftretenden Sauerstoffspezies [Ved2002] muss davon ausgegangen werden, dass bei der Totaloxidation komplexere Reaktionspfade eingeschlagen werden, beispielsweise radikalische, die mit den hier angewandten kinetischen Methoden nicht zu fassen sind.



**Abbildung 6.4:** Auf Basis der ermittelten Isotopologenverhältnisse mögliche Fragmentierung bei Totaloxidation der mit MAC bzw. ACR ausgebildeten Acetale.

Die Selektivoxidation erfordert die Abstraktion des in Abbildung 6.5 markierten Wasserstoffs [And1993]. Der Oxidation des entstandenen Acrylatkomplexes folgt anschließend die Desorption der Carbonsäure.

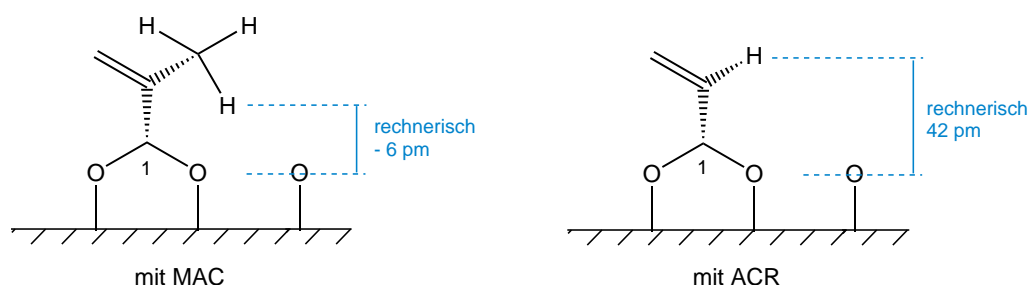
Krauß zufolge ist Methacrylsäure fester an die Katalysatoroberfläche gebunden als Acrylsäure [Kra2000]. Unter Berücksichtigung der Geometrie der ausgebildeten Acetale, könnte dies auf eine sterische Abschirmung des zu abstrahierenden H-Atoms zurückzuführen sein. Demnach wäre die Verdrängung von Methacrylsäure von der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend für das Reaktionsnetz.



**Abbildung 6.5:** Selektivoxidation des mit Methacrolein und Acrolein ausgebildeten Oberflächenacetals. Eine mögliche Ursache für die im Vergleich zu AA erschwerte Desorption von MAA könnte eine sterische Abschirmung des zu abstrahierenden H-Atoms sein.

Darüber hinaus befinden sich die H-Atome der Methylgruppe in unmittelbarer Nähe zu der Mischoxidoberfläche. Zur Veranschaulichung wird im Folgenden der Abstand zwischen den aliphatischen Wasserstoffatomen der ausgebildeten Acetale und dem Oberflächensauerstoff

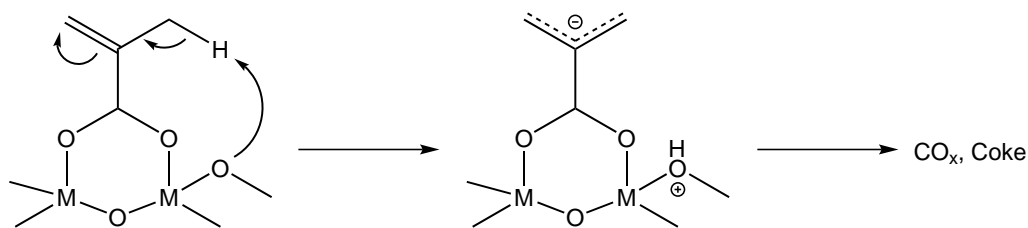
des Katalysators abgeschätzt. Hierfür wird zum einen angenommen, dass die beiden verbrückenden Sauerstoffatome und C1 auf einer Ebene liegen die senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist (Abbildung 6.6). Zum anderen befindet sich das benachbarte O-Atom in der gleichen Höhe wie die des Acetals. Die Bindungslängen wurden mit Hilfe der Software ChemDraw (PerkinElmer) ermittelt. Unter den gegebenen Voraussetzungen beträgt der kleinste mögliche Abstand eines der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe zu Sauerstoff der Katalysatoroberfläche formal -6 pm, d. h. die Atome ragen unter diesen Bedingungen in die Ebene der Sauerstoffatome hinein. Eine entsprechende Berechnung für das Wasserstoffatom von Acrolein führt zu 42 pm. Die Wahrscheinlichkeit für einen unselektiven Angriff auf die Methylgruppe des Methacroleins ist demnach aufgrund der geometrischen Anordnung stark erhöht.



**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung der abgeschätzten Abstände der Wasserstoffatome von MAC (links) bzw. ACR (rechts) zu Sauerstoff der Katalysatoroberfläche (Skizze nicht maßstabsgetreu, Annahmen s. Text).

Als Folge der unselektiven H-Abstraktion entsteht ein resonanzstabilisiertes Allylanion (Abbildung 6.7). Während auch Böhling diese Zwischenstufe, allerdings als Ergebnis der Adsorption des Aldehyds, postulierte, wurde sie von Krauß auf Basis spektroskopischer Untersuchungen ausgeschlossen [Böh1997, Kra2000]. Allerdings konzentrierte sich letztere Arbeit auf einen Temperaturbereich unterhalb von 300 °C, gleichbedeutend mit einem Umsatz von weniger als 10 %. Es ist deshalb naheliegend, dass die Quantität der Spezies nicht ausreichte, da sie wahrscheinlich nicht bei der Adsorption sondern als Folgereaktion des Acetals, und damit erst bei höheren Temperaturen, auftritt. Die H-Abstraktion resultiert in der Totaloxidation des Substrats.

In Einklang mit der Literatur spielt die Verkokung der Oberfläche, oder allgemein die Ausbildung von stark an der Oberfläche haftenden Depositen, bei der Methacrolein-Oxidation eine größere Rolle als bei der Umsetzung von Acrolein [Kra2002, Yu1991]. Dies zeigte sich vor allem



**Abbildung 6.7:** Postuliertes Allylanion, das bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe entsteht. Es ist anzunehmen, dass diese Zwischenstufe zur Totaloxidation bzw. zur Ausbildung von Depositen auf der Oberfläche führt.

in den Aldehyd-Austauschexperimenten. So musste sich die Oberfläche bei 300 °C im Anschluss an die Methacrolein-Phase zunächst regenerieren, bis die maximale Aktivität für Acrolein erreicht war. Aus den Untersuchungen kann nicht abgeleitet werden, ob sich die Ablagerungen ein- oder mehrschichtig ausbilden. Gemäß der Ergebnisse der TPO verringert der Zusatz von Wasser die Menge an Depositen. Für Acrolein kann eine Ausbildung von Coke nicht ausgeschlossen werden, erwiesenermaßen wirkt sie sich jedoch nicht signifikant auf das Reaktionsnetz aus.

Die katalytische Performance hängt neben den Folgereaktionen des Adsorbats von der Reoxidation der Mischoxidoberfläche ab. Der Einfachheit halber werden im Folgenden die beiden Prozesse *Adsorption von molekularem Sauerstoff* und *Transport durch den Festkörperbulk zum Ort des Reaktionsgeschehens* unter dem Begriff *Reoxidationsgeschwindigkeit* zusammengefasst. Auf Basis der Untersuchungen ist keine eindeutige Aussage darüber möglich, ob Wasser die Reoxidationsrate beschleunigt. Auch scheint der Sauerstoffpartialdruck keinen nennenswerten Einfluss zu nehmen. Gemäß der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA entzieht Acrolein dem Katalysator innerhalb von 10 min wesentlich mehr Sauerstoff als Methacrolein. Dies deckt sich mit Aussagen von Böhnke, der gleichermaßen eine von Acrolein stärker reduzierte Oberfläche beobachtete [Böh2000, Böh2006]. Die Verläufe der Markierungsgrade und der ausgebauten Sauerstoffmenge weisen zudem auf eine oberhalb von 300 °C beschleunigte Reoxidationsgeschwindigkeit hin. Daraus lässt sich ableiten, dass die Umsetzung von Acrolein, wie in der Literatur angedeutet [Jek2012], im unteren Temperaturbereich durch die Bereitstellung von Sauerstoff limitiert wird.

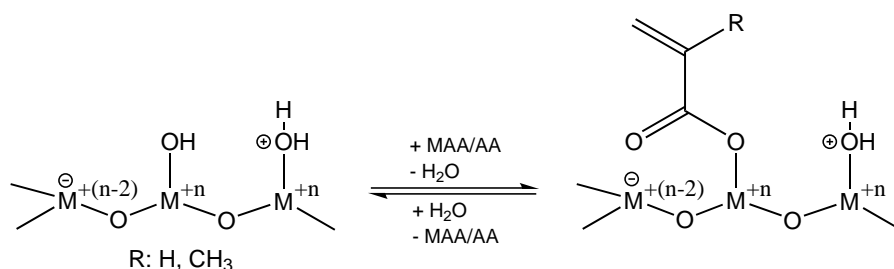
Wesentliche Erkenntnisse zu der Sauerstoffdynamik lieferte das Aldehyd-Austauschexperiment. So ist die Reoxidationsgeschwindigkeit unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei 300 °C kleiner als die Rate der Acrolein-Umsetzung. Für die per se langsamer verlaufen-



de Methacrolein-Oxidation hingegen reicht sie aus. Der Festkörper ist aber prinzipiell in der Lage mehr Sauerstoff zur Verfügung zu stellen als von Methacrolein ausgebaut wird. Demzufolge wird die Oxidation bis 300 °C nicht durch die O-Bereitstellung limitiert. Die Ursache für die drastisch niedrigere Reaktionsrate ist demnach eine andere, beispielsweise, das Blockieren aktiver Zentren durch die Ausbildung von Depositen.

Ein weiteres bedeutendes Ergebnis ist, dass die von Acrolein hinterlassene anreduzierte Festkörperoberfläche zunächst sehr aktiv für Methacrolein ist, bevor sich der niedrige stationäre Umsatz einstellt. Dabei wird die Totaloxidation etwas mehr begünstigt als die Partialoxidation. Dieses Erkenntnis war der Ausgangspunkt der Co-Feed-Experimente, die zum Ziel haben sollten, durch die zeitgleiche Anwesenheit von Acrolein die Oberfläche partiell zu reduzieren. Die parallele Dosierung erzeugt eine Konkurrenz um die Adsorptionsplätze an der Mischoxid-Oberfläche. Als Konsequenz ist die katalytische Aktivität, im Vergleich zu den Experimenten mit nur einem Substrat, gegenüber den einzelnen Aldehyden herabgesetzt, die Gesamtaktivität (Methacrolein + Acrolein) ist hingegen gleich.

Unabhängig von der Anwesenheit eines weiteren Aldehyds wird für Acrylsäure die gleiche maximale Ausbeute und Selektivität erhalten. Die Kurven sind lediglich, der niedrigeren Aktivität geschuldet, zu höheren Temperaturen verschoben. Wie bereits von Endres vermutet [End2009], weist auch die Variation des Acrolein-Anteils innerhalb der Co-Feed-Untersuchungen darauf hin, dass eine Readsorption von Acrylsäure nicht erfolgt, so lange sich noch Aldehyd in der Gasphase befindet (Abbildung 6.8). Offensichtlich spielt es keine Rolle, ob es sich dabei um Acrolein oder Methacrolein handelt. Gleiches gilt wahrscheinlich für Methacrylsäure, der experimentelle Beweis steht allerdings aus.



**Abbildung 6.8:** Readsorption von MAA bzw. AA an den OH-Gruppen des Mischoxids. Es wird angenommen, dass dieser Schritt sehr viel langsamer ist als die Adsorption des entsprechenden Aldehyds.

---

Der wichtigste Aspekt ist die signifikante Erhöhung der Methacrylsäure-Selektivität auf bis zu 50 % durch die Co-Dosierung der Aldehyde zu gleichen Anteilen. Es wird postuliert, dass Acrolein das Sauerstoffangebot in direkter Umgebung zu dem von Methacrolein ausgebildeten Acetal erniedrigt und auf diese Art eine „*In-Situ*“-Verdünnung der aktiven Zentren erzeugt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs auf die Methylgruppe des Adsorbats und folglich die der Totaloxidation bzw. Fragmentierens erniedrigt.

Früheren Arbeiten zufolge wird die Selektivität bei Partialoxidationen unter anderem von dem Reduktionsgrad der Oberfläche bestimmt [Böh1997, Böh2000]. In diesem Zusammenhang führen hoch oxidierte bzw. leicht reduzierbare katalytische Materialien vornehmlich zu Totaloxidationsprodukten, während partiell reduzierte Oxide eine hohe Selektivität aufweisen [And1993, Bus1996, Ovs1993]. Durch den Co-Feed beider Aldehyde scheint es möglich zu sein den Reduktionsgrad *in-situ* unter Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Die zentrale These dieser Arbeit ist demnach, dass der Sauerstoffdichte an der Katalysatoroberfläche die Schlüsselrolle bei der Methacrylsäure-Selektivität zukommt.

Die auf Basis der kinetischen Untersuchungen erarbeiteten Bezüge für die Oxidation von Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden sind in Abbildung 6.9 zu einem Mechanismus zusammengefasst.

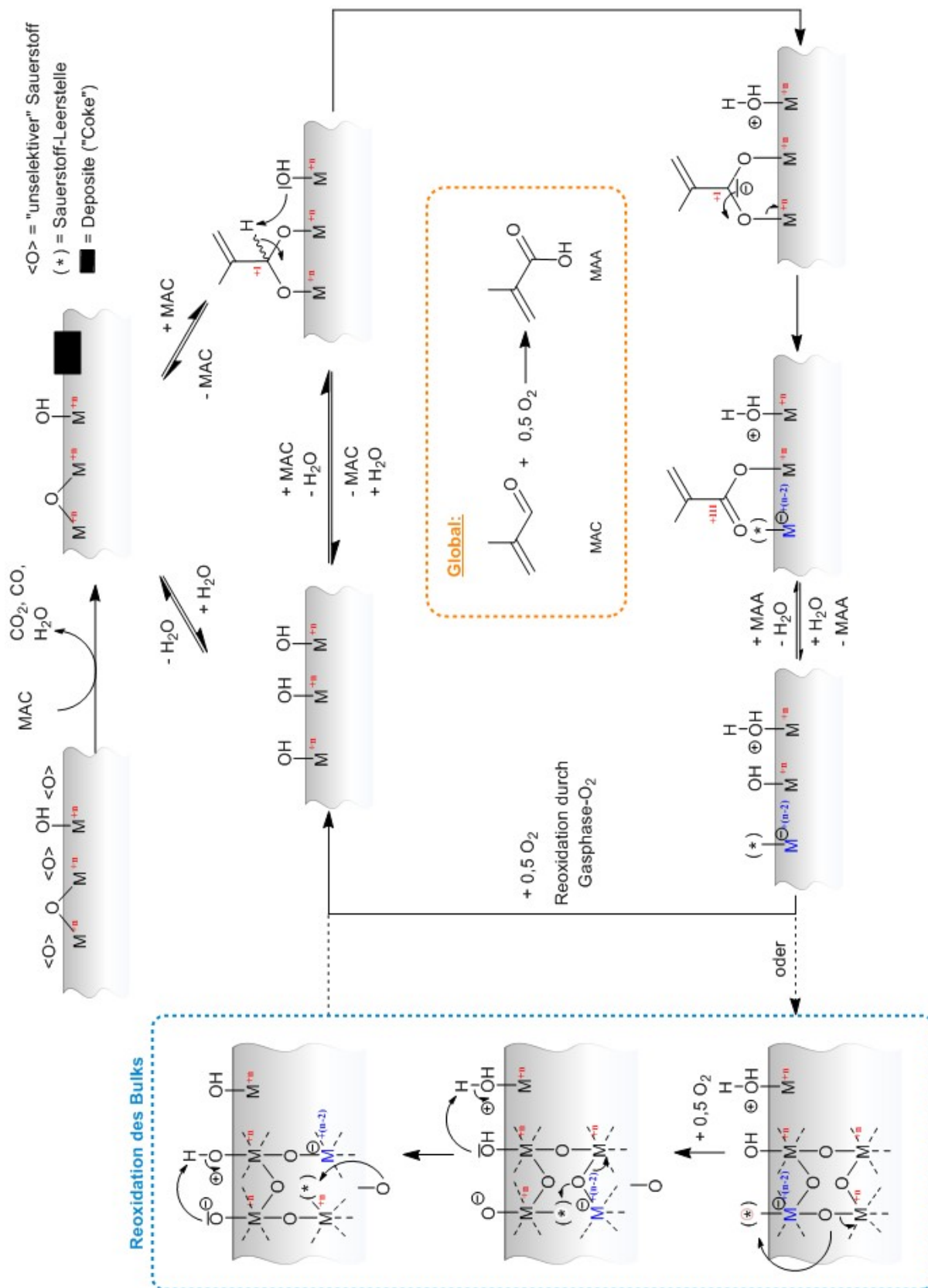


Abbildung 6.9: Auf Basis der kinetischen Untersuchungen erstellter mechanistischer Vorschlag für die Oxidation von Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden.



---

## 7 Zusammenfassung

Der Fokus dieser Arbeit lag auf einem Vergleich der Partialoxidationen von Methacrolein und Acrolein an einem Mischoxid der formalen Stöchiometrie  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Ausgangspunkt war, dass die Mischoxide bekanntermaßen, trotz der chemisch engen Verwandtschaft beider Aldehyde, eine signifikant schlechtere Performance gegenüber Methacrolein aufweisen. Mittels transients kinetischer Versuchstechniken sollten deshalb mechanistische Unterschiede zwischen den Reaktionen herausgearbeitet werden. Primär stand im Vordergrund ein tiefergehendes Verständnis für die Ursachen der Umsatz- und Selektivitätseinbußen aufzubauen. Das langfristige Ziel ist es, den Mischoxid-Katalysator auf Basis dieser Erkenntnisse für die Methacrolein-Oxidation zu optimieren. Damit wäre eine Alternative für die momentan industriell eingesetzten Heteropolysäuren gefunden, deren größter wirtschaftlicher Nachteil darin beruht, dass sie im Betrieb Standzeiten von weniger als einem Jahr aufweisen.

Die Experimente wurden an einer Kinetikapparatur mit Rohrreaktor und Online-Massenspektrometer zur Gasphasenanalyse durchgeführt. Im Vordergrund standen zunächst **vergleichende temperaturprogrammierte Reaktionen** (kurz: TP-Reaktionen), die der Charakterisierung der katalytischen Performance dienten. Dabei ließ sich folgendes feststellen: **das Mischoxid ist um einen Faktor 5,5 weniger aktiv gegenüber Metacrolein bei einer gleichzeitig drastisch niedrigeren Selektivität zu Methacrylsäure**. Als Nebenprodukte sind auch bei niedrigen Umsätzen  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure zu verzeichnen.

Einer der Schwerpunkte der Untersuchungen war der **Einfluss von Wasser** auf den Reaktionsmechanismus. Im Ergebnis ist die Erhöhung des Wasseranteils im Eingangsstrom für beide Reaktionssysteme **grundsätzlich mit einer Steigerung der katalytischen Performance** verbunden. Temperaturprogrammierten Oxidationen zufolge kann dies unter anderem darauf zurückgeführt werden, dass sich mit Wasser weniger Coke auf der Festkörperoberfläche ablagert. **Insgesamt ist der positive Wassereffekt jedoch für die Reaktion von Methacrolein weitaus weniger ausgeprägt als für die von Acrolein.**

---

Zur Aufklärung mechanistischer Details wurden **Isotopenaustauschexperimente (SSITKA) mit  $^{18}\text{O}_2$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$**  durchgeführt. Die Methode erlaubt es die Einbaudynamik von Gasphasensauerstoff der Gasphase in die Reaktanten zu beobachten und so die Wege des Sauerstoffs zu skizzieren. **Methacrolein tauscht, ebenso wie Acrolein, den Carbonylsauerstoff mit dem Katalysator aus. Da auch Wasser reversibel an der Oberfläche adsorbiert, bringt es ebenfalls seinen Sauerstoff in die Reaktanten ein.** Als Resultat werden alle Isotopologen, sowohl einfach- als auch zweifach-markierte  $^{18}\text{O}$ -Komponenten, beobachtet. Daraus kann abgeleitet werden, **dass der erste Schritt, die Adsorption des Aldehyds an vom Mischoxid mit Wasser ausgebildeten Oberflächenhydroxylgruppen, jeweils gleich ist.** Allen Produkten liegt demnach ein gemeinsames zentrales Reaktionsintermediat zugrunde. Mit zunehmendem Anteil an Wasser steigt die Anzahl der Aktivzentren und Umsatz sowie Ausbeute nehmen zu.

Der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA zufolge findet der Austausch zwischen Methacrolein und Wasser über das Mischoxid bereits unterhalb von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $U_{\text{MAC}} = 0$ ) statt. **Die Adsorption ist demnach nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Reaktionsnetzes.** Ausgehend von diesem Reaktionsintermediat wird die Partial- oder Totaloxidation des Substrats eingeleitet. **Dabei gilt offenbar, dass Methacrylsäure entweder von der Oberfläche desorbiert bzw. bei höherer Verweildauer weiter zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird oder zu Essigsäure und  $\text{CO}$  zerfällt.** Eine diskutierte Ursache für die deutlich schlechtere Performance mit Methacrolein war, dass die Umsetzung in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem ein Großteil der Hydroxylgruppen wieder von der Oberfläche desorbiert ist. Diese konnte jedoch im Rahmen von TP-Reaktionen ausgeschlossen werden.

Im Fokus der sich anschließenden **Aldehyd-Austauschexperimente** stand, welche Änderung die katalytische Performance erfährt, wenn Acrolein unter sonst stationären Bedingungen durch Methacrolein ersetzt wird. Im Wesentlichen ließen sich dabei die folgenden Erkenntnisse generieren: **im Anschluss an die Methacrolein-Phase wird ein Teil der Oberfläche von Depositionen (Coke) blockiert. Erst nach erfolgter Regeneration stehen die katalytisch aktiven Zentren für die Acrolein-Oxidation wieder zur Verfügung.** Dies konnte eindrucksvoll aus dem Zusammenspiel aus Aktivierung und Desaktivierung innerhalb der Acrolein-Phasen bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (bzw.  $235\text{ }^\circ\text{C}$  mit Wasser) abgeleitet werden. Zudem ist die Reoxidationsgeschwindigkeit der Katalysatoroberfläche unter diesen Bedingungen kleiner als die Rate der Acroleinoxidation.

---

Weiterhin wird Methacrolein zu Beginn der Dosierung nahezu vollständig oxidiert, vorzugsweise zu CO, CO<sub>2</sub> und Wasser, bevor sich der niedrige stationäre Umsatz einstellt. **Die gesteigerte Aktivität wird auf den direkt im Anschluss an die Acrolein-Phase teilreduziert vorliegenden Festkörper zurückgeführt.** Die vergleichsweise geringere Sauerstoffdichte an der Oberfläche verhindert, dass ein Angriff auf das Adsorbat vollzogen wird, der letztlich in dem Zerfall des Moleküls und der Verkokung der Oberfläche münden würde.

Erstmalig wurden **Co-Feed-Experimente** verwirklicht, innerhalb dieser Acrolein und Methacrolein zeitgleich mit Sauerstoff auf das Mischoxid aufgegeben wurden. Die Untersuchungen erfolgten sowohl temperaturprogrammiert als auch unter isothermen Bedingungen. **Die parallele Dosierung erzeugt eine Konkurrenz um die Adsorptionsplätze an der Festkörper-Oberfläche.** Als Konsequenz ist die katalytische Aktivität, im Vergleich zu den Experimenten mit nur einem Substrat, gegenüber den einzelnen Aldehyden herabgesetzt. **Werden Methacrolein und Acrolein zu gleichen Anteilen dosiert, erhöht sich die Methacrylsäure-Selektivität signifikant, während die der Acrylsäure davon unbeeinflusst bleibt.** Es wird angenommen, dass die Festkörperoberfläche durch die Anwesenheit von Acrolein partiell reduziert vorliegt. Durch die niedrigere Sauerstoffverfügbarkeit in direkter Umgebung zu dem von Methacrolein ausgebildeten Acetal nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs auf die Methylgruppe ab und entsprechend die der Totaloxidation bzw. Fragmentierung des Substrats.

**Basierend auf den gesammelten experimentellen Informationen wird postuliert, dass die Hauptursachen für die signifikant schlechtere Performance des Mischoxids gegenüber Methacrolein in einer zu langsamen Desorption von Methacrylsäure und der Ausbildung von Coke liegt.**

Die hier angewandten kinetischen Methoden erlauben es nicht, die einzelnen an der Oberfläche ablaufenden Prozesse hinsichtlich ihrer Aktivierungsenergie und Energetik zu untersuchen. Offen ist auch die Einflussnahme von sterischen Aspekten, die bei der größeren Raumerfüllung der Methylgruppe des Methacroleins zu Tragen kommen könnten. Der Fokus künftiger Arbeiten könnte beispielsweise darauf liegen, die mit den beiden Aldehyden entstehenden Acetale und Acrylate spektroskopisch hinsichtlich ihrer Bindungsstärke zu klassifizieren und das Desorptionsverhalten näher zu beleuchten. Weiterhin wäre auch die *In-situ*-Charakterisierung der Sauerstoffdichte an der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen (z. B. mittels RAMAN)

---

dienlich, um die hier erarbeiteten Konzepte zu untermauern. Es ist nicht geklärt, welche Mechanismen zu der Ausbildung von Depositen führen. Es liegt nahe, dass das Vorhandensein der Methylgruppe einen entscheidenden Faktor darstellt. An dieser Stelle könnten DRIFT-spektroskopische Untersuchungen, ggfls. mit in  $\beta$ -Position isotopenmarkiertem Acrolein bzw. Methacrolein Abhilfe schaffen.

Festzuhalten ist, dass sowohl die Verweildauer des Acetals bzw. des Acrylats an der Oberfläche als auch die Verkokung Stellgrößen sind, die sich auf das Selektivitätsmuster auswirken. Beide können entscheidend über die Sauerstoffdichte an der Oberfläche beeinflusst werden. **Der sich unter Reaktionsbedingungen ausbildenden Sauerstoffdichte an der Mischoxid-Oberfläche kommt demnach eine Schlüsselrolle bei der Methacrolein-Oxidation zu.**





---

## 8 Literaturverzeichnis

- [And1993] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 213.
- [Arp2007] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [Ben1982] C. O. Bennett, *Catalysis under transient conditions*, ACS Symposium Series, American Chemical Society **1982**, 178, 1.
- [Bie1991] A. Bielansky, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York **1991**.
- [Bil1983] P. Biloen, *J. Mol. Catal.* **1983**, 13, 121.
- [Bli2008] N. Blickhan, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt **2008**.
- [Böh1997] H. Böhling, *Dissertation*, TU Darmstadt **1997**.
- [Böh1999] R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 226.
- [Böh2000] H. Böhnke, *Dissertation*, TU Darmstadt **2000**.
- [Böh2006] H. Böhnke, J. Gaube, J. Petzoldt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 8794.
- [Bor2001] E. Bordes, *Top. Catal.* **2001**, 15, 131.
- [Bus1996] G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiardi, *Catal. Today* **1996**, 15, 133.
- [Con2004] P. Concepción, P. Botella, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 278, 45.
- [Cou1997] P. Courtine, E. Bordes, *Appl. Catal. A: General* **1997**, 157, 45.
- [DE2012] H. Vogel, A. Drochner, C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowski, K. J. Mueller-Engel, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, *Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass*, DE 10 2012 207 811 A1, **2012**.
- [DeG1982] P. B. DeGroot, L. B. Levy, *J. Catal.* **1982**, 76, 393.
- [Dia2016] *Diamond 4.1.4*, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany) **2016**.
- [Die2001] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, 174, 169.

- 
- [Dro2014] A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2014**, 37, 398.
- [Eda1991] K. Eda, *J. Solid State Chem.* **1991**, 95, 64.
- [End2007] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 325, 237.
- [End2007] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 325, 237.
- [End2009] S. Endres, *Dissertation*, TU Darmstadt **2009**.
- [Enj1986] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst. C* **1986**, 42(11), 1467.
- [Est2002] M. Estenfelder, H.-G. Linz, *J. Catal.* **2002**, 209, 177.
- [Evo2009] Evonik Science Newsletter *elements26*, Evonik Industries AG, Essen, **2009**.
- [Gra2001] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2001**, 15, 93.
- [Gra2002] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, 21, 79.
- [Hap1978] J. Happel, *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33, 1567.
- [Her1996] K. Hermann, A. Michalak, M. Witko, *Catal. Today* **1996**, 32, 321.
- [Her2000] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, R. Tokarz, *Top. Catal.* **2000**, 11/12, 67.
- [Hol1985] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, **1985**.
- [Ilk1995] T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun, R. Schlögl, *Journ. Catal.* **1995**, 153, 275.
- [Jek2008] T. Jekewitz, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt **2008**.
- [Jek2012a] T. Jekewitz, *Dissertation*, TU Darmstadt **2012**.
- [Jek2012b] T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, *Cat. Comm.* **2012**, 20, 25.
- [Kam2007a] P. Kampe, *Dissertation*, TU Darmstadt **2007**.
- [Kam2007b] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *PCCP* **2007**, 9, 3577.
- [Kih1963] L. Kihlberg, *Arkiv foer Kemi* **1963**, 21, 427.
- [Kno1995] R. Knorr, U. Müller, *ZAAC* **1995**, 621(4), 541.
- [Kra2000] K. Krauß, *Dissertation*, TU Darmstadt **2000**.

- 
- [Kra2002] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, 177, 237.
- [Kun2003] J. Kunert, *Dissertation*, TU Darmstadt **2003**.
- [Kun2004] J. Kunert, A. Drochner, J. Ott, H. Vogel, H. Fueß, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 269, 53.
- [Lan2004] G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *Cat. Tod.* **2004**, 91/92, 275.
- [Lev1982] L. B. Levy, P. B. DeGroot, *J. Catal.* **1982**, 76, 385-392.
- [Lin2001] M. M. Lin, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 207, 1.
- [Mar1954] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41.
- [Mes2000] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 463.
- [Mes2002] G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 333.
- [Mes2006] G. Mestl, G. Mestl, *Top. Catal.* **2006**, 38, 69.
- [Mis1990] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* **1990**, 64, 1.
- [Nov1976] J. Novakova, Z. Dolejsk, K. Habersberger, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1976**, 4, 389.
- [Ott2004] J. Ott, *Dissertation*, TU Darmstadt **2004**.
- [Ovs1993] O. Y. Ovsitser, V. D. Sokolovskii, *Catal. Lett.* **1993**, 17, 239.
- [Ovs2002] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, 185, 291.
- [Pet1999] J. Petzoldt, *Dissertation*, TU Darmstadt **1999**.
- [Pet2014] T. Petzold, *Dissertation*, TU Darmstadt **2014**.
- [Pet2015] T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, H. Vogel, *ChemCatChem* **2014**, 6, 2053.
- [Pop2005] G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, I. I. Zakharov, Y. A. Chesalov, *Kinet. Catal.* **2005**, 46, 217.
- [Qua2003] *Quadstar 32bit Dokumentation*, INFICON AG/InProcess Instruments Gesellschaft für Prozessanalytik mbH, Bremen (Germany), **2003**.
- [Qiu2014] C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Top. Catal.* **2014**, 57, 1163.

- 
- [Red2002] H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher, G. Emig, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1445.
- [Res2000] T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, M. M. Guenter, O. Timpe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (27), 6360.
- [Res2002] T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, T. Neisius, M. M. Guenter, *Top Catal.* **2002**, *18*, 45.
- [Röd2007] E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G. A. Zenkovets, G. N. Kruyukava, R. Schlögl, T. Ressler, *Catal. Today* **2007**, *126*, 112.
- [Sal1996] Y. A. Saleh-Alhamed, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *J. Catal.* **1996**, *161*, 430.
- [Sch2005] G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, H. Vogel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1289.
- [Shi1985] S. Shimizu, S. Nakamura, *U.S. Japan Seminar on the Catalytic activity of Polyanion* **1985**, 60.
- [Sup2005] W. Y. Suprun, D.P. Sabde, H.-K. Schädlich, B. Kubias, H. Papp, *Appl. Cat. A* **2005**, *289*, 66.
- [Tic1986] J. Tichý, J. Švachula, J. Machek, N. Allachverdova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, *31*, 159.
- [Tic1997] J. Tichý, *Appl. Catal.* **1997**, *157*, 363.
- [Ull2006] Acrylic Acid, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 7th ed., **2006**.
- [Ull2012] Methacrylic Acid and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 23th ed., **2012**.
- [Ved2002] J. C. Védrine, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 97.
- [WIK2014] Grafik entnommen aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/V2O5> (aufgerufen am 26.05.2014).
- [Wer1997] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, H. Hibst, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 153.
- [Yam1975] N. Yamazoe, L. Kihlborg, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1666.
- [Yu1991] J. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6648.



---

## 9 Anhang

---

### 9.1 Weiterführende Informationen zu dem experimentellen Aufbau

---

**Tabelle 9.1:** Die bei der Kalzinierung des Mischoxid-Präkursors verwendeten Regelparameter des Kalzinierofens (Eurotherm<sup>®</sup>-Regler).

Regelparameter	Wert
Pb (Proportionalband)	2,7
ti (Integralzeit)	835
td (Differentialzeit)	139,1
cbl (Cutback low)	17,9
cbh (Cutback high)	0,4
hl (Begrenzung der Leistung in %)	28 / 40
Hc (Zykluszeit in s)	69,9

**Tabelle 9.2:** Programmparameter für das bei der Kalzinierung durchlaufene Temperaturprogramm (Eurotherm<sup>®</sup>-Regler).

Steigung / K min <sup>-1</sup>	Endwert / °C	Haltezeit des Endwerts / min
Pr1 step	PL1 35	PD1 30
Pr2 2	PL2 500	PD2 120
Pr3 step	PL3 0	PD3 end

**Tabelle 9.3:** Betriebsparameter der zweistufigen Sättigersysteme zur Dosierung der bei Raumtemperatur flüssigen organischen Komponenten. Der Volumenanteil kann über die Temperatur der Thermostatisierung und den Helium-Trägergasstrom beeinflusst werden.

Komponente	$T_{1.Stufe} / ^\circ\text{C}$	$T_{2.Stufe} / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{He} / \text{NmL min}^{-1}$	$\dot{V}_{ges} / \text{NmL min}^{-1}$
MAC (5 Vol.-%)	11,7	11,0	9,0	20,0
MAC (4 Vol.-%)	10,7	10,0	9,0	24,4
MAA (3 Vol.-%)	90,0	88,8	9,0	20,0
ACR (5 Vol.-%)	-0,5	-2,0	9,39	20,0
ACR (0,5 Vol.-%)	-1,4	-2,4	9,39	24,4
AA (3 Vol.-%)	70,0	68,0	9,0	20,0
AcOH (3 Vol.-%)	61,0	59,0	9,0	20,0

## 9.2 Weiterführende Informationen zur Quadrupolmassenspektrometrie

**Tabelle 9.4:** Für TP-Experimente verwendete QMS-Parameter. Als Detektor wird der SEV eingesetzt.

mass		amplifier	
dwel	500 ms	amp. mode	Auto D
res.	25	amp. range	-
threshol	- /	range-L.	E-10
zero mass	OFF	calibration	-
		filter	-
		pause cal.	1,0
		gain	-
		baseline shift	0,00E+00



**Tabelle 9.5:** Für SSITKA-Experimente verwendete QMS-Parameter. Als Detektor wird der SEV eingesetzt.

mass		amplifier	
dwel	50 ms	amp. mode	Auto D
res.	25	amp. range	-
treshold	-	range-L.	E-10
zero mass	OFF	calibration	-
		filter	-
		pause cal.	1,0
		gain	-
		baseline shift	0,00E+00

**Tabelle 9.6:** Für die TP-Reaktionen mit MAC verwendete Messmatrix (Dateiname: nm\_mac\_mas\_es.mcp).

Komponente	2	4	18	28	32	44	60	70	86
MAC				•	•			•	
MAA						•			•
AcOH			•	•		•	•		
O <sub>2</sub>					•				
CO				•					
CO <sub>2</sub>				•		•			
H <sub>2</sub> O			•						
H <sub>2</sub>	•								
He		•							

**Tabelle 9.7:** Für die TP-Reaktionen mit ACR verwendete Messmatrix (Dateiname: tpreaktion\_mit\_he\_11ch\_500ms.mcp).

Komponente	2	4	16	17	18	28	32	44	55	56	72
ACR						•			•	•	
AA						•		•	•	•	•
O <sub>2</sub>			•				•				
CO						•					
CO <sub>2</sub>						•		•			
H <sub>2</sub> O			•	•	•						
H <sub>2</sub>	•										
He		•									

**Tabelle 9.8:** Für die Aldehyd-Austausch- und Co-Feed-Experimente verwendete Messmatrix (Dateiname: nm\_mac\_mas\_es\_acr\_acs.mcp).

Komponente	2	4	18	28	32	44	60	70	86	56	72
MAC				•	•			•			
MAA						•			•		
ACR				•						•	
AA				•		•				•	•
AcOH			•	•		•	•				
O <sub>2</sub>					•						
CO				•							
CO <sub>2</sub>				•		•					
H <sub>2</sub> O			•								
H <sub>2</sub>	•										
He		•									

### 9.3 Weiterführende Informationen zu der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA

**Tabelle 9.9:** Für die  $^{18}\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit Methacrolein verwendete Messmatrix (Dateiname: SSITKA\_mac\_mas\_mcp).

Komponente	2	4	18	20	28	30	32	34	36	44	46	48	58	60	62	64	70	72	86	88	90
MAC																					
$^{18}\text{MAC}$																					
MAA																					
$^{16}\text{MAA}$																					
$^{18}\text{MAA}$																					
AcOH																					
$^{16}\text{AcOH}$																					
$^{18}\text{AcOH}$																					
$\text{O}_2$																					
$^{16}\text{O}_2$																					
$^{18}\text{O}_2$																					
CO																					
$^{18}\text{CO}$																					
$\text{CO}_2$																					
$^{16}\text{CO}_2$																					
$^{18}\text{CO}_2$																					
$\text{H}_2\text{O}$																					
$\text{H}_2^{18}\text{O}$																					
$\text{H}_2$																					
He																					

**Tabelle 9.10:** Für die  $^{18}\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit Acrolein verwendete Messmatrix (Dateiname: SSITKA\_mit\_he.mcp).

Komponente	4	18	20	28	30	32	34	36	44	46	48	56	58	72	74	76
ACR				•								•				
$^{18}\text{ACR}$				•								•	•			
AA				•					•			•		•		
$^{1618}\text{AA}$				•					•			•		•		
$^{1818}\text{AA}$				•					•			•	•			•
$\text{O}_2$						•										
$^{1618}\text{O}_2$							•									
$^{1818}\text{O}_2$		•						•								
CO				•												
$^{18}\text{CO}$					•											
$\text{CO}_2$				•												
$^{1618}\text{CO}_2$				•	•											
$^{1818}\text{CO}_2$					•											
$\text{H}_2\text{O}$		•														
$\text{H}_2^{18}\text{O}$			•													
He	•															

**Tabelle 9.11:** Zusammenstellung der im Leerrohr ermittelten ausgebauten Sauerstoffmengen  $n_{^{16}\text{O},\text{ausgetauscht}}^{\text{Leerrohr}}$ , die durch das Verweilzeitverhalten von  $^{16}\text{O}_2$  in der Apparatur bedingt sind (Angaben in mmol).

$T / ^\circ\text{C}$	MAC		ACR	
	ohne $\text{H}_2\text{O}$	mit $\text{H}_2\text{O}$	ohne $\text{H}_2\text{O}$	mit $\text{H}_2\text{O}$
270				0,06
285	0,08	0,09	0,07	
300	0,08	0,09	0,07	0,06
315	0,08	0,09	0,07	
330	0,08	0,09	0,07	0,06
342	0,08		0,07	
345	0,08	0,09	0,07	0,06
360	0,12	0,13	0,09	0,05

#### 9.4 Messdatenverzeichnis

**Tabelle 9.12:** Messdatenverzeichnis der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Experimente. Das Datum wird bei Erstellen der Messdatei mit der Software QuadStar 32-bit<sup>®</sup> automatisch an den Anfang des Dateinamens gestellt. Die Rohdaten und ausgewerteten Messungen sind in chronologischer Reihenfolge auf dem arbeitskreisinternen Server abgelegt.

Experiment	Aldehyd	Datum (yyyy-mm-dd)
TP-Reaktion Leerrohr	MAC	2012-07-30
TP-Reaktion Leerrohr	MAA	2011-10-19
TP-Reaktion	MAC	2012-07-30
TP-Reaktion	MAA	2012-11-05
TPO	MAC	2013-05-28
O <sub>2</sub> -Variation	MAC	2013-05-28
TP-Reaktion ohne H <sub>2</sub> O vs. mit H <sub>2</sub> O	MAC	2013-05-28 vs. 2013-05-29
TPO ohne H <sub>2</sub> O vs. mit H <sub>2</sub> O	MAC	2013-05-28 vs. 2013-05-29
TP-Reaktion Leerrohr	ACR	2011-05-30
TP-Reaktion	ACR	2012-10-25
H <sub>2</sub> O-Variation	ACR	2013-04-30
H <sub>2</sub> O-Variation	MAC	2013-05-25
H <sub>2</sub> O-Variation 400 mg Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	MAC	2012-05-08
TP-Reaktion SSITKA-Matrix	MAC	2012-08-01
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA Leerrohr	MAC	2013-02-23
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA mit H <sub>2</sub> O Leerrohr	MAC	2013-02-24
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA	MAC	2013-02-21 bis 22
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA mit H <sub>2</sub> O	MAC	2013-02-26 bis 27
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA Leerrohr	ACR	2013-05-10
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA mit H <sub>2</sub> O Leerrohr	ACR	2013-05-10
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA	ACR	2013-05-06 bis 07
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -SSITKA mit H <sub>2</sub> O	ACR	2013-05-13 bis 17
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O-SSITKA	MAC	2012-11-27 bis 29
Aldehyd-Austausch	MAC, ACR	2013-02-04 bis 08
Aldehyd-Austausch mit H <sub>2</sub> O	MAC, ACR	2013-02-10 bis 12
Zumischen/Abstelle Aldehyd Leerrohr	MAC	2013-02-23
Abstellen von O <sub>2</sub> an Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	ACR	2013-02-13
Co-Feed TP-Reaktion 1:1 Leerrohr	MAC, ACR	2013-06-11
Co-Feed TP-Reaktion 8:1 Leerrohr	MAC, ACR	2013-06-12
Co-Feed TP-Reaktion 1:1	MAC, ACR	2013-06-16
Co-Feed TP-Reaktion 8:1	MAC, ACR	2013-06-13
Co-Feed stationär 1:1	MAC, ACR	2013-06-16 bis 18
Co-Feed stationär 8:1	MAC, ACR	2013-06-13

---

Nadine Menning  
Martin-Buber-Straße 103  
64287 Darmstadt

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 20. September 2016

---

Dipl.-Ing. Nadine Menning

---





---

Nadine Menning  
Martin-Buber-Straße 103  
64287 Darmstadt

**Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 20. September 2016

---

Dipl.-Ing. Nadine Menning

---



---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name:	Nadine Menning
Anschrift:	Martin-Buber-Str. 103 64287 Darmstadt
Geburtsdatum:	02.05.1984
Geburtsort:	Heppenheim

## Wissenschaftliche und schulische Ausbildung

---

seit 04/2011	Promotion, Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel Technische Universität Darmstadt
08/2010 - 03/2011	Diplomarbeit, Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel Technische Universität Darmstadt
10/2003 - 03/2011	Studium, Chemie Technische Universität Darmstadt
08/1994 - 07/2003	Goethe-Gymnasium Bensheim

## Tätigkeiten

---

seit 10/2014	Ingenieurin BASF SE Ludwigshafen
04/2011 - 03/2014	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel Technische Universität Darmstadt

Darmstadt, den 20. September 2016

---

Dipl.-Ing. Nadine Menning

---